BENZOKONDENSIERTE VIERRING–HETEROCYCLEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Ahmed Embaby Ali Issa
aus Suez / Ägypten

1981

81 282

BENZOKONDENSIERTE VIERRING–HETEROCYCLEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Ahmed Embaby Ali Issa
aus Suez / Ägypten

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der Mündlichen Prüfung :	14. Juli 1981
Dekan :	Prof. Dr. Ernst Reinhard
1. Berichterstatter :	Prof. Dr. Herbert Meier
2. Berichterstatter :	Prof. Dr. Ernst Bayer

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von August 1978 bis Mai 1981 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Herbert Meier.

Meinem sehr verehrten Lehrer
HERRN PROF. DR. HERBERT MEIER
danke ich sehr herzlich für die Förderung dieser Arbeit, die zahlreichen Diskussionen, die vielen Anregungen und Ratschläge, sowie für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Das Benzothiet-System	7
2.1.	Syntheseweg	7
2.2.	Photolyse von 3-Diazo-2-oxo-benzo[b]thiophen	8
2.3.	Spektroskopische Charakterisierung von 2-tert.-Butoxycarbonylbenzothiet	9
2.4.	Spektroskopische Charakterisierung von 6H,12H-6,12-Ditert.-butoxydibenzo[b,f][1,5]dithiocin	12
3.	Das Benzoxet-System	15
3.1.	Darstellung von 5aH,10aH,15aH-Tribenzo[b.f.j][1.4.7]trioxa[9b]azaphenalen 27	22
3.1.1.	Spektroskopische Charakterisierung von 27	24
3.1.2.	Andere Darstellungsmethode von 27a,b	28
3.2.1.	Säure-Abbau-Reaktion von 27	29
3.2.2.	Alkalische Abbau-Reaktion von 27a	30
3.2.2.1.	Spektroskopische Charakterisierung von 2(o-Hydroxyphenyl)-4H-1,3-benzoxazin 30	31
3.3.1.	Abbau-Reaktionen von 30	32
3.3.2.	Charakterisierung von N-2-Hydroxybenzyl-salicylsäureamid 31	33
3.4.1.	Darstellung von o-Brombenzoesäurechlorid	34
3.4.2.	Darstellung von o-Brom-benzophenon	34
3.4.3.	Darstellung von 3-Phenylbenzisoxazin	37
3.4.4.	Darstellung von o-Hydroxyphenyl-phenylmethyl-amin	39

3.4.5. Ammoniak-Eliminierung von o-Hydroxyphenyl-phenyl-methylamin 41
4.1. 7-Oxabicyclo[4.2.0]octane 44
4.2. Die Paterno-Büchi-Reaktion 48
4.3. Darstellung von 7-Oxabicyclo[4.2.0]octan-Derivaten 53
4.3.1. Belichtung von Cyclohexen und Aceton 53
4.3.1.1 3-Cyclohexyl-cyclohexen und Biscyclohexen 53
4.3.1.2 8,8.Dimethyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octan 55
4.3.1.3 7-Methyl-6-octen-1-al 57
4.3.1.4 2-Cyclohexyl-2-propanol 59
4.3.2. Belichtung von Cyclohexen und Benzaldehyd 61
4.3.2.1 1,2-Diphenyl-1,2-dihydroxyethan 61
4.3.2.2 7-Phenyl-6-hepten-1-al 64
4.3.2.3 8-Phenyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octan 66
4.4.1. Darstellung von 1,3-Cyclohexadien 70
4.4.2. Aspekte zur Paterno-Büchi-Reaktion 70
4.4.3. Belichtung von 1,3-Cyclohexadien und Propionaldehyd 72
4.4.3.1 Cyclohexadien-Dimere 72
4.4.3.2 8-Ethyl-7-oxabicyclo[4.2.0]-2-octen 73
4.4.4.1 Belichtung von 1,3-Cyclohexadien und Benzaldehyd 74
4.5. Belichtung von 1,4-Cyclohexadien und Benzaldehyd 75
4.5.1.1 Spektroskopische Charakterisierung von 8-Phenyl-7-oxabicyclo[4.2.0]-3-octen 75
4.6 Darstellung von 1,4-Dihydronaphthalin 78
4.6.1. Belichtung von 1,4-Dihydronaphthalin und Benzaldehyd 79

4.6.2.	8-Phenyl-7-oxabenzo[c]bicyclo[4.2.0]-3-octen	79
4.6.3.	Darstellung von 1,2-Dihydronaphthalin 39	83
4.6.3.1	Belichtung von 39 und Benzaldehyd	84
4.6.4.	Darstellung von trans-1,2-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin 41	85
4.6.5.	HBr-Eliminierung von 41	86
4.6.5.1	Spektroskopische Charakterisierung von 1-Brom-1,2-dihydronaphthalin 43	87
4.6.5.2	Photolyse von 43 und Benzaldehyd	89
4.6.6.	Oxidation von 8-Phenyl-7-oxabenzo[c]bicyclo-[4.2.0]-3-octen 38 mit Chloranil	90
4.6.7.	Oxidation von 38 mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon	91
5.	Zusammenfassung	93
6.	Experimenteller Teil	100
6.1.	Allgemeines	100
	Zu Teil II	
1.	Darstellung von 2-Acetyl-3-hydroxybenzothiophen	101
2.	Darstellung von 2,2-Dibrom-3-oxobenzothiophen	101
3.	Darstellung von Thionaphthenchinon-2-anilid	102
4.	Darstellung von 2,3-Dioxo-benzothiophen	102
5.	Darstellung von Thionaphthenchinon-3-tosyl-Hydrazon	103
6.	Darstellung von 3-Diazo-2-oxo-benzo[b]thiophen	103
7.	Photolyse von 3-Diazo-2-oxo-benzo[b]thiophen	104

Zu Teil III

1. Darstellung von 5aH,10aH,15aH-Tribenzo b.f.j 1.4.7 -trioxa 9b azaphenalen 27a 106
2. Darstellung von 2,7,12-Trimethoxy-5aH.10aH.15aH-tribenzo b.f.j 1.4.7 -trioxa 9b azapehnalen 27b 107
3. Abbaureaktionen von 27a,b 108
4. N(o-Hydroxybenzyl)-salicyclamid 31 108
5. o-Brombenzoesäurechlorid 110
6. o-Brombenzophenon 110
7. 3-Phenylbenzisoxazol 111
8. o-Hydroxyphenyl-phenylmethylamin 112
9. Ammoniak-Eliminierung von 5 113

Zu Teil IV

1. Belichtung von Cyclohexen und Aceton 115
2. Belichtung von Cyclohexen und Benzaldehyd 115
3. Darstellung von 1,3-Cyclohexadien 116
4. Photolyse von 1,3-Cyclohexadien und Propionaldehyd 117
5. Photolyse von 1,3-Cyclohexadien und Benzaldehyd 117
6. Photolyse von 1,4-Cyclohexadien und Benzaldehyd 118
7. Darstellung von 1,4-Dihydronaphthalin 37 118
8. Photolyse von 37 und Benzaldehyd 119
9. Darstellung von 1,2-Dihydronaphthalin 39 120
10. Photolyse von 39 und Benzaldehyd 121
11. Darstellung von 1-Brom-1,2-dihydronaphthalin 43 121
12. Photolyse von 43 und Benzaldehyd 122
13. Oxidation von 8-Phenyl-7-oxabenzo[c]bicyco-[4.2.0]-3-octen 38 mit Chloranil 122
14. Oxidation von 38 mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon 122

7. Literaturverzeichnis 124

A b s t r a c t

ISSA Ahmed

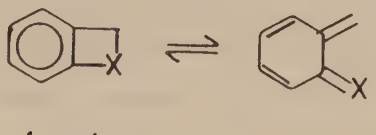
Benzokondensierte Vierring-heterocyclen

Die Dissertation behandelt den syntetischen Zugang zu Benzothieten und Benzoxeten.

Durch Photolyse von 2-Diazo-3-oxobenzo[b]thiophen in tert.-Butanol erhält man 2-tert.-Butoxycarbonylbenzothiet und das dimere Produkt 6H,12H-6,12-Di-tert.-butoxycarbonyldibenzo-[b.f](1,5)-dithiocin.
Ausgehend von Salicylaldehyd und Formamid isoliert man eine Verbindung , die in der Literatur als tert.-Benzoxetamin beschrieben ist. In Wirklichkeit handelt es sich um 5aH.10aH.15aH-Tribenzo[b.f.j][1.4.7]-trioxa(9b)azaphenalen. Der Strukturnachweis erfolgte durch instrumentelle Analytik sowie durch chemische Abbaureaktionen. Dabei erhält man 2-o-Hydroxyphenyl-4H-1,3-benzoxazin und N-(o-Hydroxybenzyl)-salicylsäureamid.
In der Literatur finden sich noch eine Vielzahl von Verbindungen die als Benzoxete beschrieben sind. Tatsächlich liegen stets andere Konstitutionen vor. So erhält man durch Ammoniak-Eliminierung aus o-Hydroxyphenyl-phenylmethylamin nicht das Phenylbenzoxet , sondern ein Tetrameres und oligomere Verbindungen unbekannter Struktur.
Grundgedanke für einen neuen Syntheseversuch des Benzoxetsystems war die Herstellung hydrierter Benzoxet-Vorstufen durch photochemische Umsetzung von Cyclohexen-Derivaten mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen (Paterno-Büchi-Reaktion). Dabei entstehen 7-Oxabicyclo[4.2.0]octane. Als besondere Schwierigkeit für die anschließende geplante Aromatisierung der Sechsringe erweist sich die Labilität der gebildeten bicyclischen Verbindungen. Sie erleiden leicht eine Vierringöffnung, die als Metathese aufzufassen ist. Am Beispiel des erhaltenen 8-Phenyl-7-oxabenzo(c)bicyclo[4.2.0]-3-octen führt die Dehydrierung nur zur Eliminierung von zwei anstelle von vier H-Atomen oder es tritt breits eine Spaltung des Vierrings ein.

I. Einleitung und Problemstellung

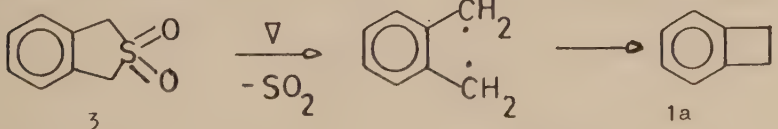
Benzocyclobutene 1a und ihre heteroanalogen Derivate 1b-d sind von großem theoretischem und präparativem Intresse. Besonderes Augenmerk gilt dabei der Valenzisomerie zwischen den gespannten benzoiden Strukturen 1a-d und den offenen o-chinoiden Formen 2a-d .



1a-d 2a-d

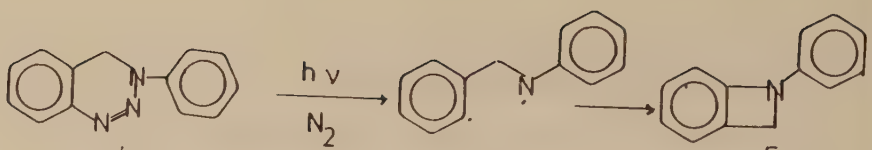
X = a) = CH_2
b) = NH
C) = S
d) = O

Derivate von 1a sind schon lange bekannt ; der Grundkörper selbst ist erstmals 1959 von Cava u. Deana[1] in Form eines farblosen Öls (Kp. 149-151°C) durch Pyrolyse von 3 isoliert worden.



3 1a

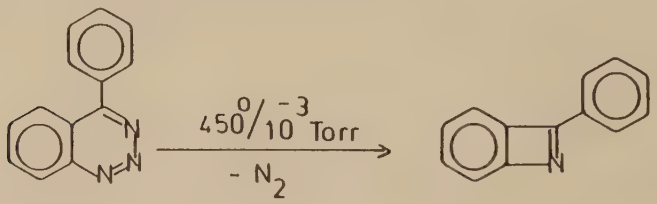
Heute sind viele Wege bekannt, um Benzocyclobutene 1a darzustellen[2,3,4]. Im Gegensatz dazu wurden benzoannellierte Vierringheterocyclen 1b-d kaum untersucht.
1966 wurde von Burgess und McCullagh[5] 1-Phenylbenzazetin 5 durch photolytische Stickstoff-Eliminierung aus 3-Phenyl-4H-benzo-1,2,3-triazin 4 synthetisiert.



4 5

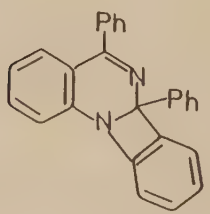
Der Grundkörper 1b selbst konnte bisher nicht isoliert werden.

1975 erhielten A.Adger und C. Rees[6] durch die Vakuumpyrolyse ($450^{o}/10^{-3}$Torr) von 4-Phenyl-1,2,3-benzotriazin 6 ein rotes Produkt, das bis -80°C beständige 2-Phenylbenzazet 7 (64%). Diese Verbindung ist analog zu Benzocyclobutadien unbeständig und zeigt sogar bei -80° mit Dienen eine Diels-Alder-Reaktion.

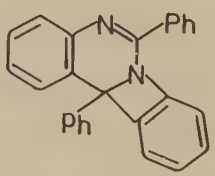


6 7 (64 %)

In Abwesenheit von Dienen geht 7 mit sich selbst eine Diels-Alder-Reaktion ein. Dabei entstehen die zwei angularen Produkte 8 und 9.



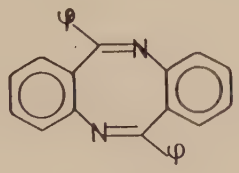
8



9

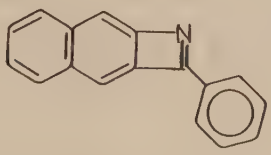
Nachteil dieser Methode ist die hohe Temperatur , die Verwendung von speziellen Apparaturen und der relativ hohe Arbeitsaufwand.

Die photochemische Stickstoff-Eliminierung bei - 80°C in THF von 4-Phenyl-1,2,3-benzotriazin[7] 6 führte in 73%iger Ausbeute zu 7, bei Raumtemperatur entstehen ebenfalls die beiden angularen Produkte 8 und 9 . In Anwesenheit von Lewis-Säuren erhält man dagegen das linear anellierte dimere Produkt 10 .



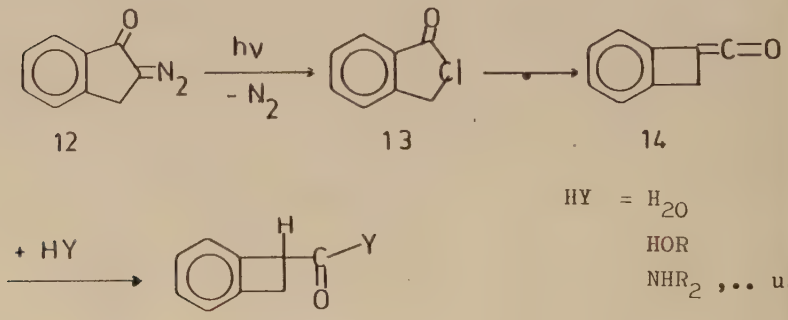
10

Erwähnenswert ist , daß das höhere,kondensierte Azet[6] 2Phenylnaphth[2,3,d] -azet 11 einige Zeit bei RT beständig ist.



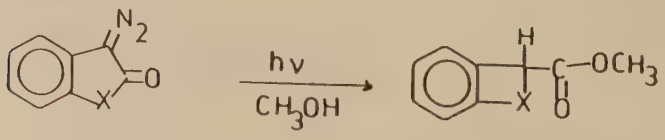
11

Bei der N_2-Eliminierung aus cyclischen α-Diazocarbonylverbindungen 12 entstehen Carbene 13 , die in einer Wolff-Umlagerung[8] unter Ringverengung in Ketene 14 übergehen. Diese Ketene reagieren mit einem Nuclophil HY zu Carbonsäurederivaten 15.



12 13 14

Diese Reaktion übertrugen E. Voigt und H. Meier[9] auf die heteroanalogen 3-Diazo-2-oxoindane 16 b-d und isolierten mit dieser Methode bei X = S das bis dahin erste Benzothiet-Derivat 17c .

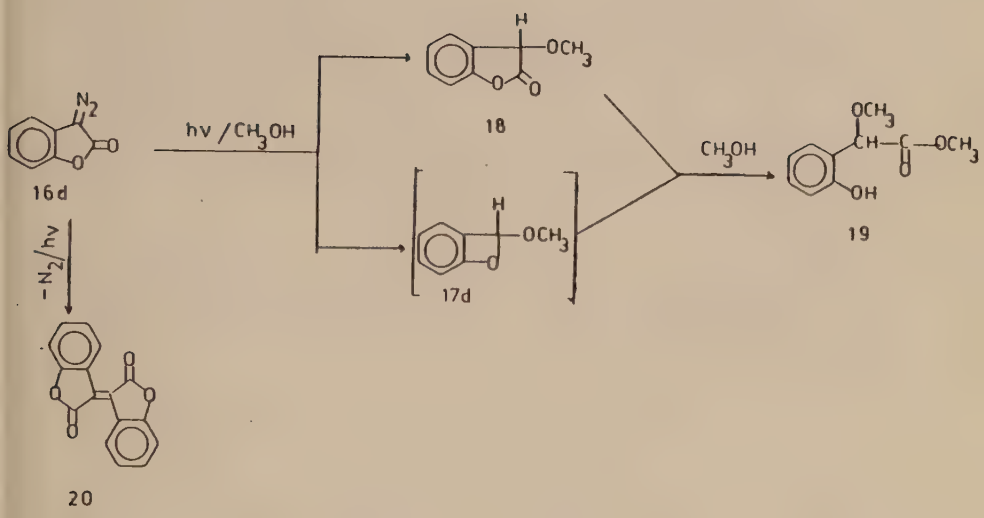


16 c

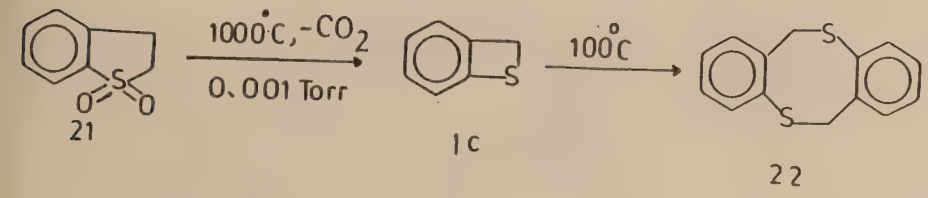
X = S

17 c

Die Versuche mit 2-Diazo-3-oxo-cumaron 16d (X = O) führten nicht zur Isolierung des gewünschten Benzoxetderivats 17d , sondern über 18 zu 2-Methoxy-2-(o-hydroxyphenyl-essigsäuremethylester 19 und dem Dimeren 20.

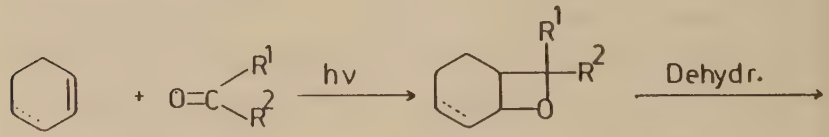


W.M.J.van Tilborg u. R. Plomp[10] isolierten durch Pyrolyse von Benzo[b]thiophen-1,1-dioxid 21 den Grundkörper 1c, der auch durch Abbau von 17c erhalten wurde. 1c ist ein Öl, das einige Tage bei Raumtemperatur beständig ist. Oberhalb von 100°C geht es in 6H,12H-Dibenzo-[b,f][1,5]-dithiocin 22, das Dimere, über.

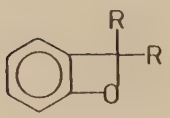


In der vorliegenden Arbeit wird die Benzothiet-Synthese von E. Voigt und H. Meier weiter ausgearbeitet.
Die ersten Erfahrungen mit der Benzoxetsynthese und die von H. Kolshorn und H. Meier[11] durch geführten Berechnungen über die heterocyclische Reihe 1b-d veranlasste mich einige in der Literatur beschriebene Benzoxetsysteme[12,13] nachzuarbeiten und die isolierten Verbindungen spektroskopisch auf ihre konstitution zu untersuchen. Dies ist ein zweiter Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Als weiterer Programmpunkt ist der Versuch zu nennen, das Benzoxet-System 1d auf ganz andere Weise zu erhalten, nämlich durch photochemische [2π + 2π]-Cycloaddition von Aldehyden bzw. Ketonen an sechsgliedrige Cycloalkene 23 bzw.-diene 24, und die anschließende Dehydrierung (Aromatisierung) zum Benzoxet.



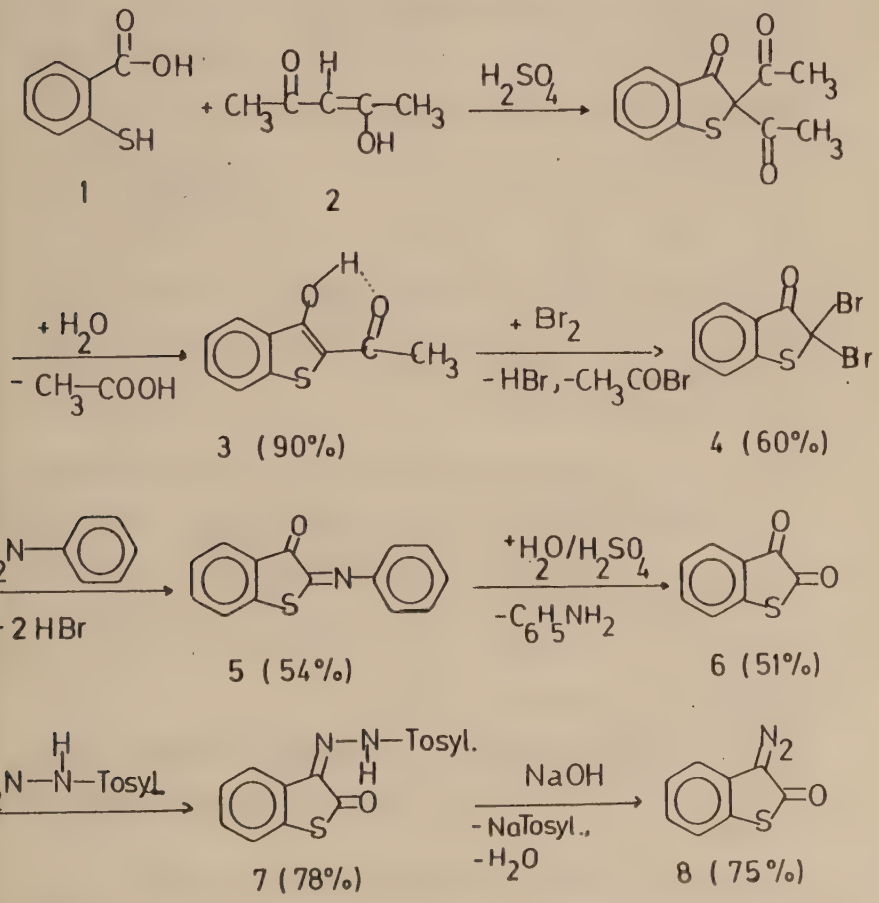
23/24



II. Das Benzothiet-System

II.1. Syntheseweg : In diesem Kapitel wird die von E. Voigt und H. Meier[1] entwickelte Methode zur Gewinnung von Benzothietderivaten übernommen.

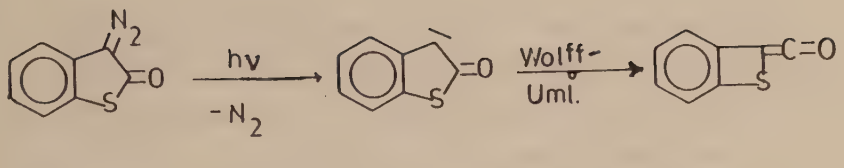
Schema 1 gibt einen Überblick über den Reaktionsweg.



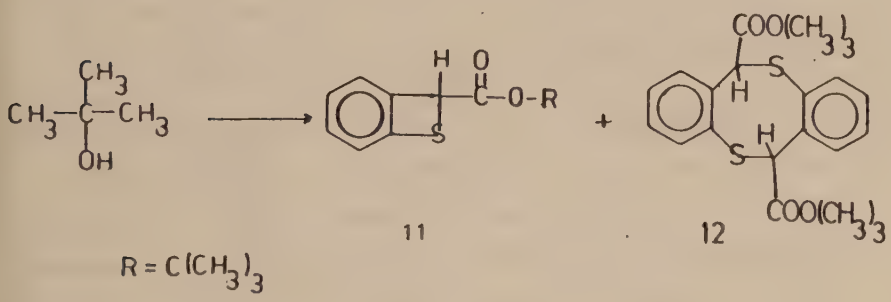
Schema 1

Erhitzt man ein Gemisch aus 2-Mercaptobenzoesäure 1 und Acetylaceton 2 mit konz. Schwefelsäure, so bildet sich in 90%iger Ausbeute das 2-Acetyl-3-hydroxy-benzothiophen[2] 3. Die Umsetzung von 3 mit Brom in Eisessig führt in 60%iger Ausbeute zum 2,2-Dibrom-3-oxo-thiophen[3] 4. Die Anschliessende Reaktion zwischen dem Dibromid 4 und Anilin verläuft unter starker Wärmeentwicklung. Man arbeitet deshalb in Ethanol als Verdünnungsmittel[3]. Die Ausbeute beträgt 55%. Das dabei gebildete Anilid 5 wird mit Schwefelsäure zu 2,3-Dioxo-benzothiophen 6 verseift[3] (51%). Man erhält das Tosylhydrazon[4] 7 in 78%iger Ausbeute beim Versetzen des Thionaphthen-chinons 6 mit p-Tosylhydrazin in Methanol. Schließlich wird im alkalischen Medium die Tosyl-Gruppe eliminiert und es entsteht in 75%iger Ausbeute das 3-Diazo-2-oxo-benzo[b]-thiophen[4] 8.

II.2. Die Photolyse von 8 wird in absolutem tert.-Butanol, das als Lösungsmittel und gleichzeitig auch als Reaktionspartner dient, unter Stickstoff durchgeführt.
Als Strahlungsquelle wird eine Quecksilbermitteldrucklampe verwendet, deren Emisionsspektrum bei 290 nm mittels eines Pyrexfilters abgeschnitten wird.
Bei der chromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemisches an einer Kieselgelsäule mit abs. Benzol werden die Produkte 11 und 12 isoliert.
Das Dimere 12 ist ein thermisches Folgeprodukt von 11. Die Vierringöffnung zur o-chinoiden Form 13 ist exotherm. Die



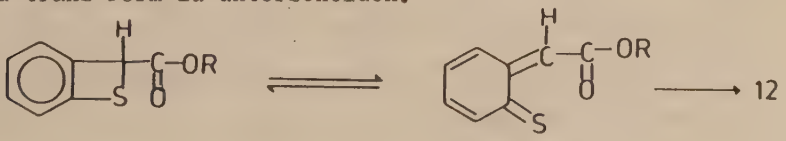
8 9 10



11 12

R = C(CH$_3$)$_3$

Bildung von 12 kann als thermisch erlaubte ,synchrone ($4\pi+2\sigma$)-Cycloaddition oder als diradikalischer Prozeß angesehen werden. Die Dimerisierung verläuft regio- und stereospezifisch. Die spektroskopischen Daten erlauben jedoch nicht, zwischen cis- und trans-Form zu unterscheiden.



11 13 12

R = C(CH$_3$)$_3$

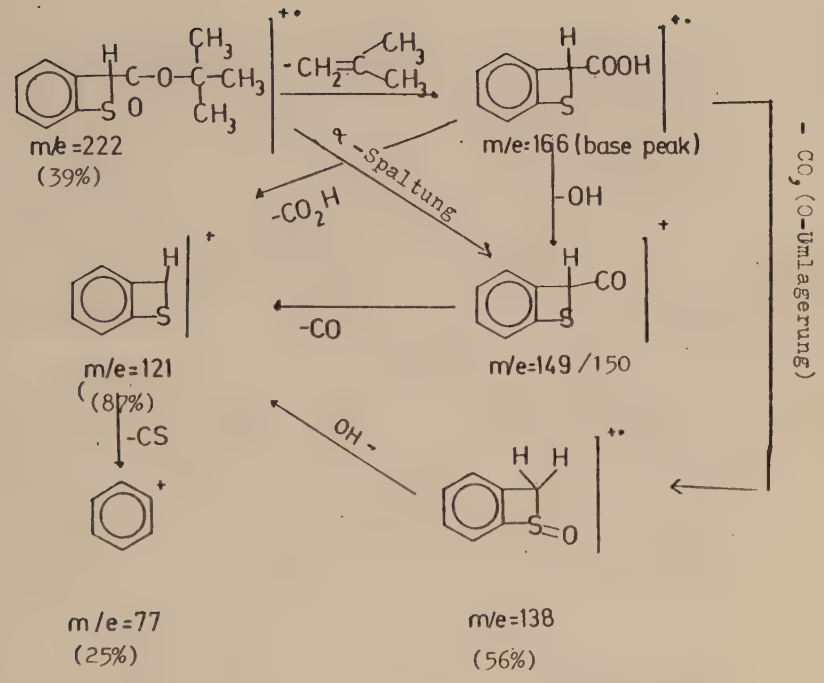
3. Spektroskopische Charakterisierung von 2-tert.-Butoxycarbonyl-benzothiet 11 .

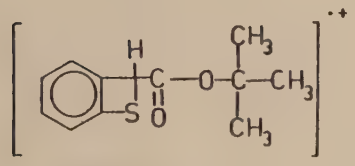
3.1. IR-Spektrum: Die aromatische CH-Absorbtionsbande erscheint bei 3030 cm^{-1}. Die synchronen und nicht synchronen CH-Valenz-

schwingungen liegen bei 2990 bzw. 2920 cm^{-1}. Bei 1720 cm^{-1} absorbiert die C=O- Valenzschwingung. Die CH_3-Scherenschwingung absorbiert bei 1445 cm^{-1}. Charakteristisch für die tert.-Butylgruppe ist das Dublett der CH_3-Deformationsschwingung bei 1395/1365 cm^{-1}. Die Bande bei 740 cm^{-1} ist für den 1,2-disubstituierten Benzolring charakteristisch.

3.2. ^{1}H-NMR-Spektrum : Ein Multiplett im Bereich von δ = 6,84 bis 7,40 ppm zeigt die vier aromatischen Protonen an. Das tertiäre Proton absorbiert als Singulett bei δ = 5,14 ppm. Die Protonen der tert.-Butylgruppe absorbieren als Singulett bei δ = 1,49 ppm (9H). Dieser Verschiebungswert ist typisch für eine tert.-Butylestergruppe.

3.3. Massenspektrum : Der elektronenstoßinduzierte Abbau des Butoxycarbonyl-benzothiet 11 mit der Molmasse m/e =222 (39%) zum Fragment $C_8H_6SO_2^{+\bullet}$ mit der Masse m/e= 166 und der relativen Intensität 100% erfolgt durch Eliminierung von Isobuten (McLafferty-Umlagerung). Der weitere Abbau zum $C_8H_5S^+$ (m/e= 121 , 87%) vollzieht sich entweder direkt oder Stufenweise durch Abspaltung von CO_2H. Die Eliminierung von CS führt zum Phenylkation $C_6H_5^+$ (m/e= 77 , 25%). Der intensive Peak bei m/e = 138 (56%) kann nur durch eine Sauerstoffverschiebung erklärt werden.





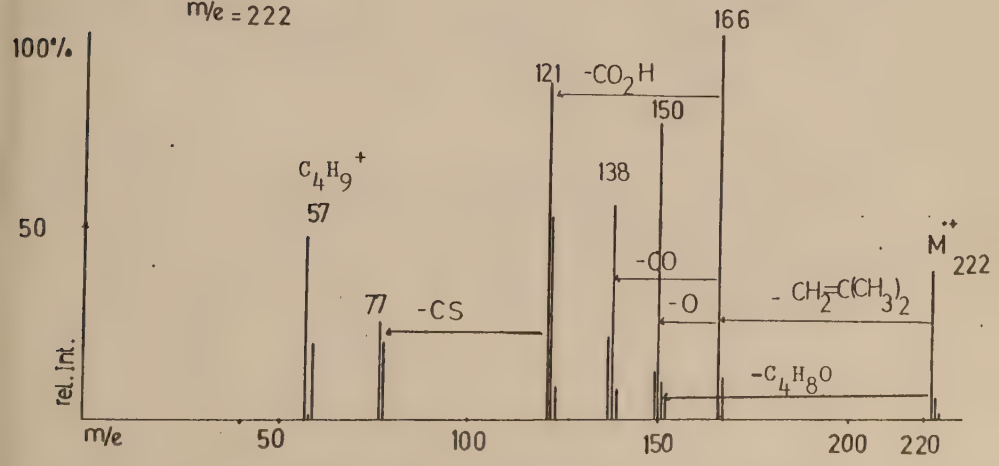
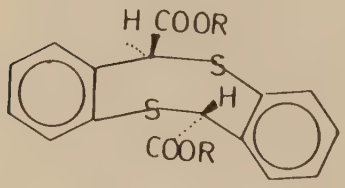


Abb. 1 Massenspektroskopische Fragmentierung der Verbindung 11

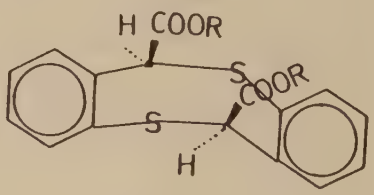
4. Spektroskopische Charakterisierung von 6H,12H-6,12-Di-tert.-butoxy-dibenzo[b,f][1.5]-dithiocin 12.

4.1. IR-Spektrum: Zwei Banden bei 2980 und 2930 cm^{-1} für die CH-Valenzschwingungen. Die C=O-Valenzschwingung erscheint bei 1720 cm^{-1}. Die CH_3-Scherenschwingungsbande ist bei 1465 cm^{-1} zu finden, das Dublett bei 1395/1365 cm^{-1} ist charakteristisch für die tert.-Butylgruppen.

4.2. ^{1}H-NMR-Spektrum: Die Protonen der beiden äquivalenten tert.-Butylgruppen absorbieren als Singulett bei δ = 1,49ppm (18H). Die beiden tert.-Protonen absorbieren ebenfalls als Singulett bei 5,44 ppm (2H). Die aromatischen Protonen (8H) bewirken ein Multiplett zwischen δ = 7,22 und 7,90 ppm.



12a



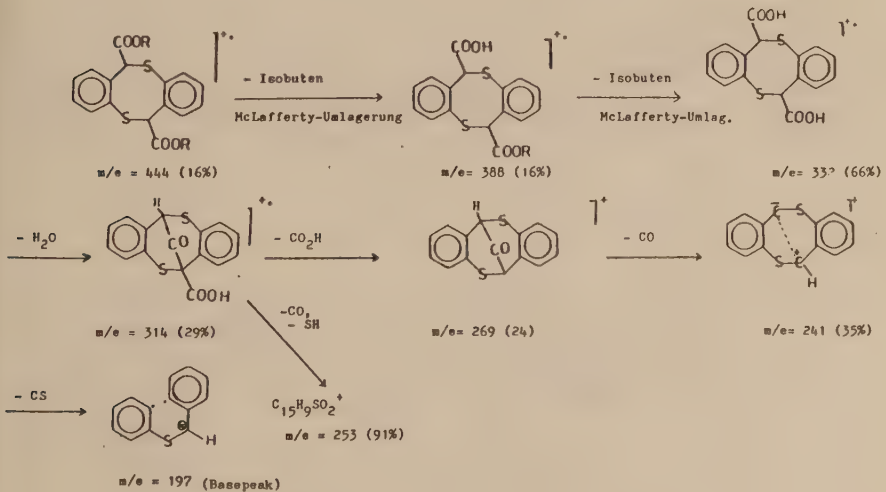
12b

R = $C(CH_3)_3$

Bei 12 handelt es sich also um ein reines Isomer. Eine Entscheidung zwischen 12a und 12b ist aufgrund der Spektren nicht möglich. Jedoch besitzt 12a die kleinere sterische Behinderung.

4.3. Massenspektrum

Der elektronenstoß-induzierte Abbau des Molekülions mit der Molmasse m/e = 444 (16%) wird durch Eliminierung von Isobuten (McLafferty-Umlagerung) zum Fragment $C_{20}H_{20}S_2O_4^{+\cdot}$ mit m/e = 388 (16%) eingeleitet. Danach wird ein weiteres Isobuten abgespalten und man mißt das Fragment $C_{16}H_{12}S_2O_4^{+\cdot}$ (m/e = 332, 66%). Die anschließende Wasser-Abspaltung, die zum Peak $C_{16}H_{10}S_2O_3^{+\cdot}$ (m/e = 314, 29%) führt, kann transannular erfolgen. Die Eliminierung von CO_2H liefert das Fragment $C_{15}H_9S_2O^{+}$ (m/e = 269, 24%). Der weitere Abbau ist kompliziert. Neben der Decarbonylierung zu $C_{14}H_9S_2^{+}$ (m/e = 241, 35%), beobachtet man eine SH-Eliminierung aus $C_{16}H_{10}S_2O_3^{+\cdot}$ zu $C_{15}H_9SO_2^{+}$ (m/e = 253, 91%). Der Basepeak tritt bei m/e = 197 auf. Er entspricht einem Fragment $C_{13}H_9S^{+}$, das aus 269 durch Abspaltung von CO und CS hervorgeht.



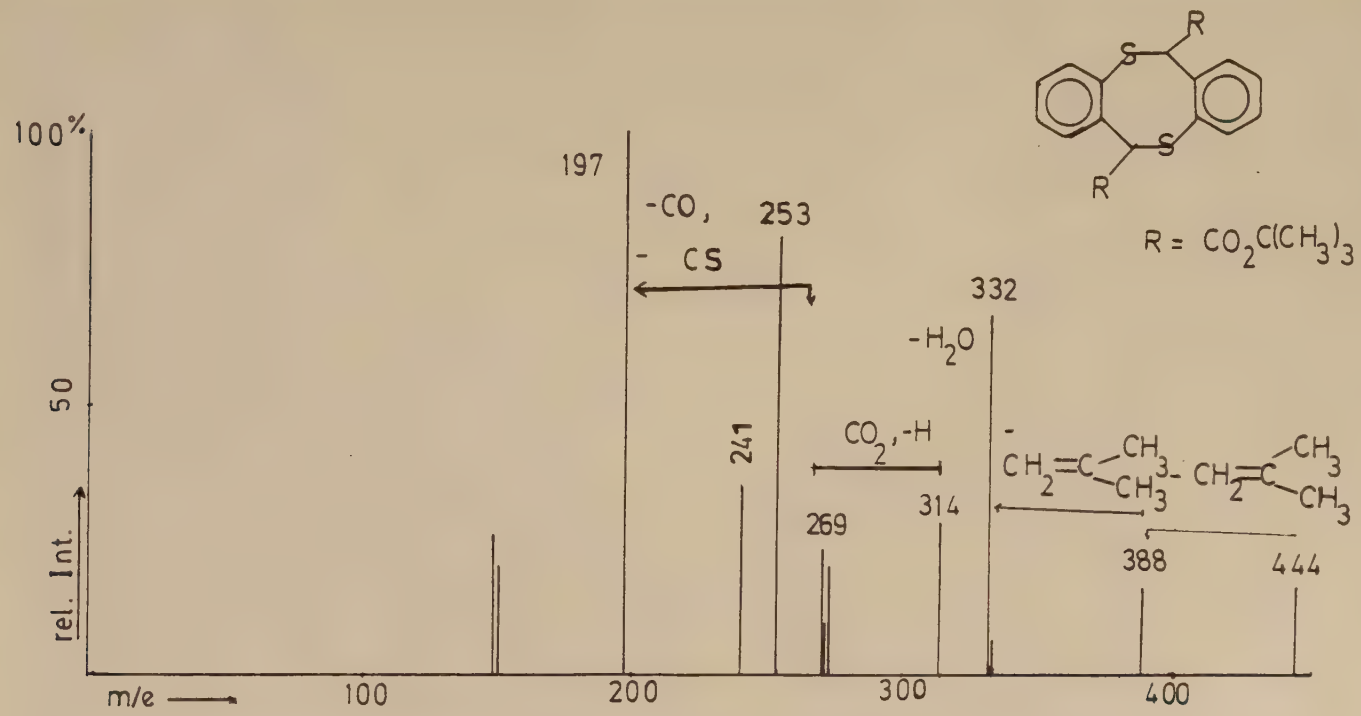
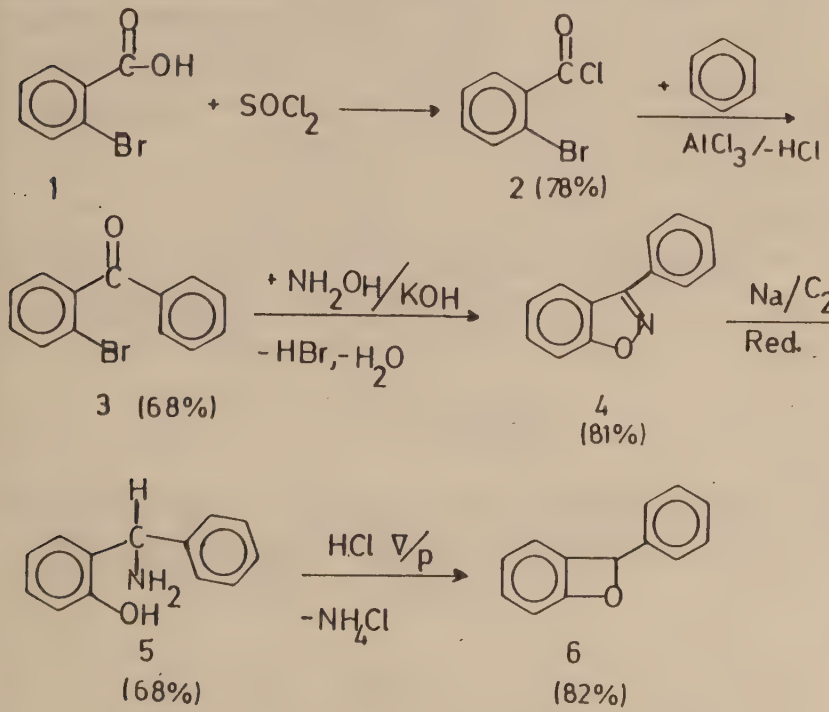


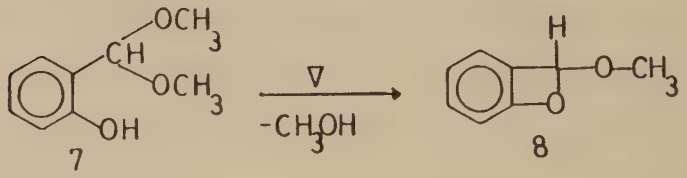
Abb. 2 : Massenspektroskopische Fragmentierung der Verb. 12

III. Benzoxet-System

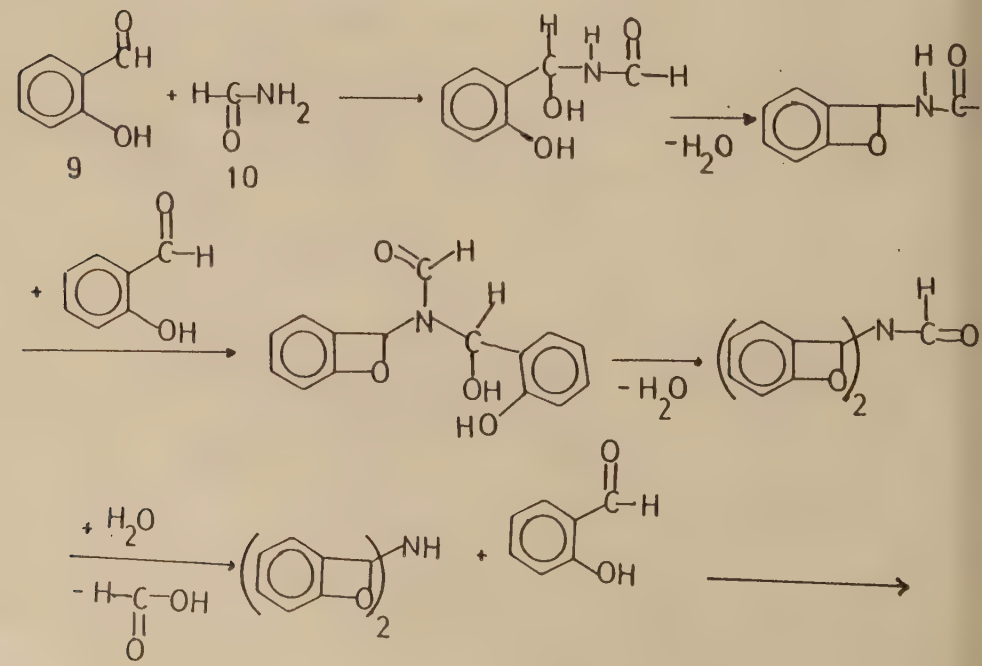
Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet führen auf P. Cohn[1-2] zurück. Er ging von 3-Phenylbenzisoxazol 4 aus, das er nach W.R. Catract und V. Meyer[3] darstellte. Mit Natrium in abs. Ethanol wird 4 zum o-Hydroxyphenyl-phenylmethylamin 5 hydriert. Die anschließende Reaktion mit halb-konz. Salzsäure unter Druck ergab eine farblose kristalline Verbindung (85%, Fp.170-210°C), die Cohn Cyclophenylbenzylidenoxid 6 nannte. Unter Abspaltung von Ammoniak soll dabei ein Ringschluß zum 2-Phenylbenzoxet eintreten. Das folgende Schema gibt den angegebenen Reaktionsablauf wieder.

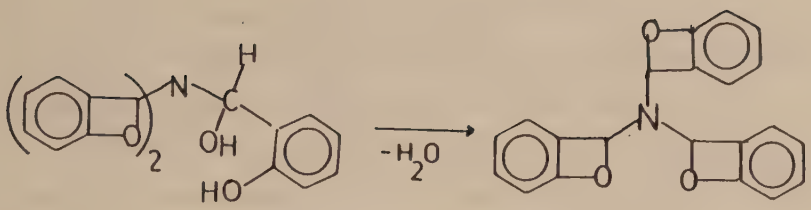


Im Jahre 1927 isolierten M. Bergmann und E. Lippmann[4] durch Erhitzen von Salicylaldehyddimethylacetal 7 unter vermindertem Druck eine Verbindung (farblose Prismen , Fp. 217°C), welche sie Salicylaldehyd-methyllactoid 8 nannten.



P. Mastagli und Mitarbeiter [5] erhielten 1948 bei der Zugabe von Salicylaldehyd 9 zu Formamid 10 farblose Prismen , die bei 278°C schmelzen. Auf Grund der Bruttozusammensetzung $C_{21}H_{15}NO_3$ formulierten sie ein Tris(benzoxet-2-yl)amin 11. Dabei gaben sie folgende Reaktionssequenz an:





11 (40% d. Th.)

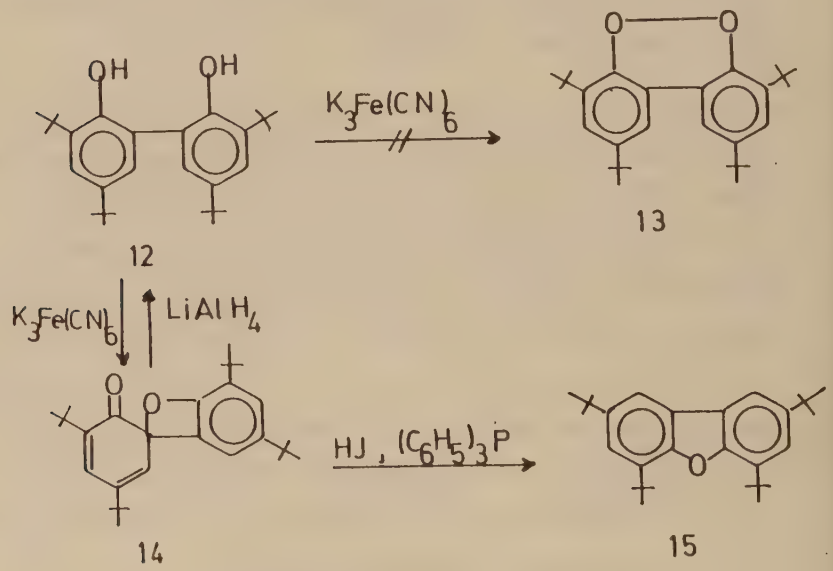
Schema 2 : Angegebene Reaktionsmechanismus zwischen Benzaldehyd und Formamid.

Ein anderer Weg zur Synthese eines vermeintlichen Benzoxet-Systems wird von E. Müller und Mitarbeitern[6] angegeben. Ausgehend von Bisphenol 12 erhält man bei der Oxidation mit $K_3Fe(CN)_6$ in alkalischer Lösung eine gelbe Verbindung der Summenformel $C_{28}H_{40}O_2$(Fp. 152-154°C) , der die Struktur eines Benzoxet 14 zugeschrieben wurde. Der Spektroskopische Strukturbeweis stützt sich vor allem auf IR- und das ^{1}H-NMR-Spektrum. Das IR-Spektrum ist durch drei Punkte gekennzeichnet :

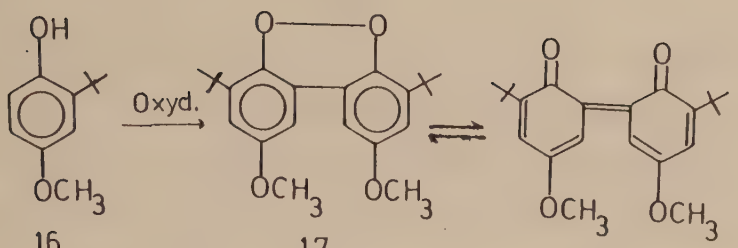
1. Das Fehlen charakteristischer OH-Banden.
2. Ein Bandenkomplex bei 1590-1640 cm^{-1}, der der konjugierten Carbonylfunktion zugeordent wurde.
3. Ein Ether-Bande bei 1000-1250 cm^{-1}.

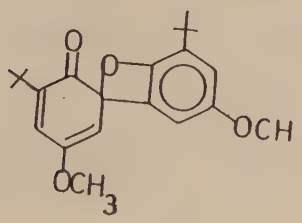
Das ^{1}HNMR-Spektrum zeigt das asymmetrische Absorptionsmuster (8 Signale), sodas die alternative Struktur des symmetrischen Peroxids 13 auszuschließen ist.

Auch die chemischen Reaktionen stehen formell nicht in Widerspruch zur vorgeschlagenen Benzoxetstruktur 14. So erhält man bei der Reduktion mit Lithiumalanat das Ausgangsprodukt 12 zurück, während die Umsetzung mit Jodwasserstoff unter Ringerweiterung des gespannten Vierrings zum Dibenzofuran 15 führt. 15 erreicht man ebenfalls durch Behandlung des Systems 14 mit Triphenylphosphin .



Auch die von J. Baltes[7] formulierte Peroxidstruktur 17, die im Gleichgewicht mit dem offenen Diphenochinon 18 stehen soll, wird zwei Jahre später von E. Müller et.al. als Benzoxet 19 interpretiert.





19

Die Arbeit von E. Müller hat weitere Versuche auf dem Gebiet der Benzoxete stark beeinflußt. so wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen[9-22] viele Verbindungen isoliert, dennen eine Benzoxet-Struktur zugrunde liegen sollte.

1977 führten H. Kolshorn und H. Meier[23] EHMO-Rechnungen zur Valenzisomeriesierung von gespannten heteroanalogen Benzocyclobutenen 20a-d und ihren offenen chinoiden Formen 21a-d durch. Danach sollten Benzocyclobutene 20a und Benzothiete 20b relativ leicht darstellbar sein, während das Benzoxet 20d die offene chinoide Form bevorzugen sollte. Benzazetain 21c nimmt hingegen eine Mittelstellung ein.

20a-d 21a-d

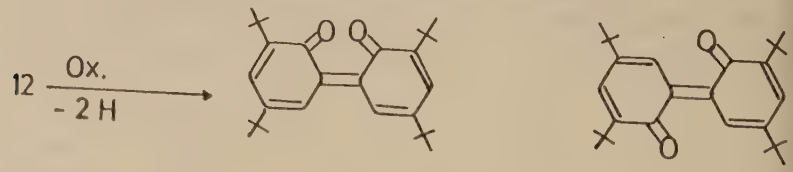
X= a = CH_2
b = S
c = NH
d = O

Tatsächlich wurde das Benzothiet[24,25] dargestellt, während von Benzazetin nur Derivate[26] bekannt sind .

Diese neuen Erkenntnisse veranlasten H. Meier und A. Rieker[27] die frühere Arbeit von E. Müller[6] erneut zu untersuchen. Dabei fanden sie, daß die beobachtete IR-Absorptionsbande bei 1645 cm^{-1} auf Grund ihrer Lage und Intensität nicht der C=O-Valenzschwingung eines o-Chinolethers zugeordnet werden kann. Auch in den ^{13}C-NMR-Spektren lässt sich die Anwesenheit eines Carbonylkohlenstoffatoms eines Chinolethers strikt ausschließen. Daher scheidet die vorgeschlagene Benzoxet-Struktur 14 aus.

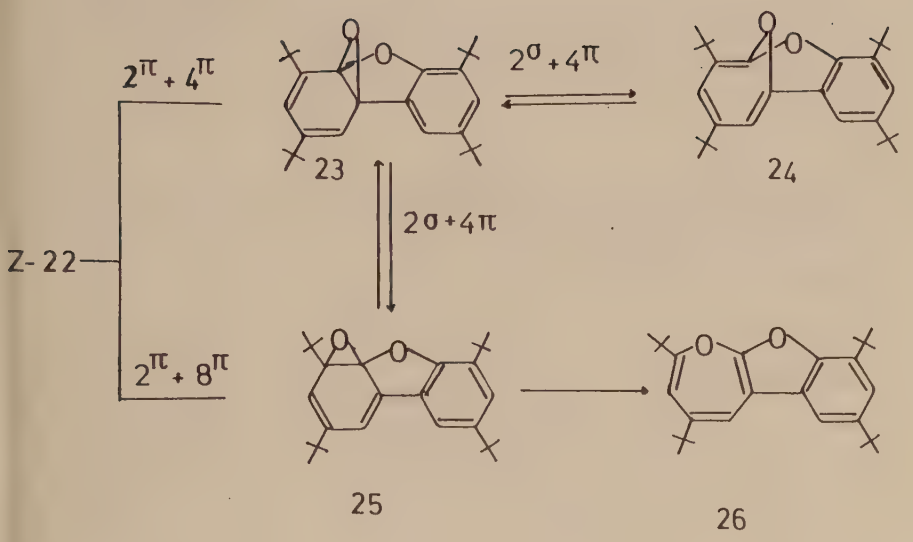
Die aus 12 durch Oxidation entstehenden o.o'-Diphenochinone 22 sind theoretisch aus der Z- oder E-Konfiguration zu einer Vielfalt von Valenzisomerisierung fähig.

Aus den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren folgt jedoch, daß nur Prozesse in Frage kommen, an dennen beide CO-Gruppen beteiligt sind und die zu asymmetrischen Strukturen führen.



22 Z-22 E-22

Somit bleiben von den intermolekularen Cycloadditionsmöglichkeiten dieser 14π-Elektronensystem nur die beiden Wege Z-(22)⟶(23)⟶(24) und Z-(22)⟶(25)⟶(26) übrig.



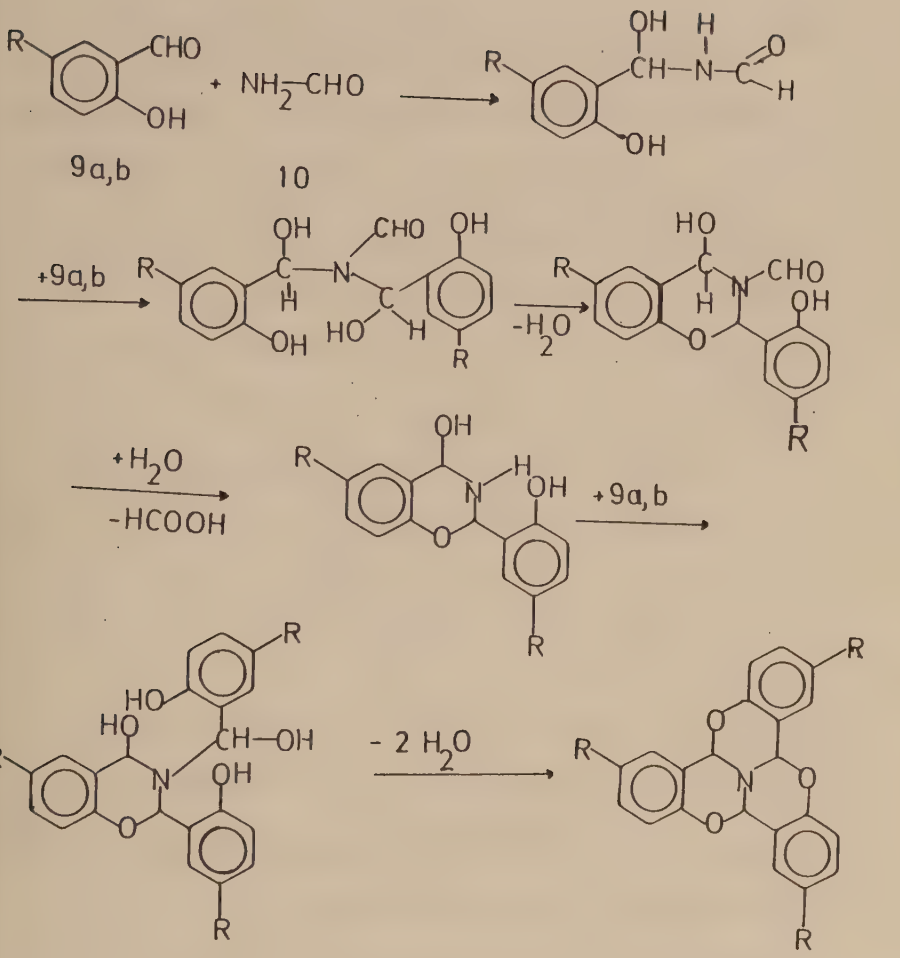
Ein thermisches Gleichgewicht (23) ⇌ (22) bzw. (26) ⇌ (25) ist anhand von NMR-Messungen auszuschließen. Die Röntgenstrukturanalyse brachte die Entscheidung zugunsten des linear anellierten Oxepino[2.3-b]benzofuran-Systems 26 .

Die Arbeiten von P. Cohn[1,2] und P. Mastagli[5] wurden im Rahmen dieser Dissertation nachvollzogen und mit den modernen analytischen Methoden neu beleuchtet.

III.1. Darstellung von 5aH,10aH.15aH-Tribenzo[b.f.j][1.4.7]-trioxa[9b]-azaphenalen 27

Die von P.Mastagli[5] vorgegebene Reaktion von Salicylaldehyd 9a mit Formamid 10 ergibt tatsächlich ein Produkt mit der Summenformel $C_{21}H_{15}NO_3$. Es handelt sich aber nicht um das angegebene Tribenzoxazin-System 11a, sondern wie aus den spektroskopischen Daten zu ersehen ist um 5aH.10aH.15aH-Tribenzo[b.f.j.][1.4.7]-trioxa[9b]azaphenalen 27a.
Ganz analog erhält man aus 9b ⟶ 27b.
Dabei schlage ich folgenden Reaktionsmechanismus vor :

Die Aminogruppe des Foramids addiert sich dabei an die Carbonylfunktion des Aldehyds. Die weitere Anlagerung von 9a,b begünstigt den Ringschluß des Sechsrings, der gegenüber der Vierringbildung energetisch bevorzugt ist. Das abgespaltene Wasser dient zur Entformylierung, die eine dritte Aldehyd-Addition ermöglicht. Die Abspaltung von zwei Wassermolekülen führt dann zur Bildung von 27a,b.



27a,b

27a R = H
27b R = OCH_3

Schema 3 Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zwischen Salicylaldehyd 9a bzw. 9b und Formamid 10

III.1.1. Spektroskopische Charakterisierung von 27a,b .

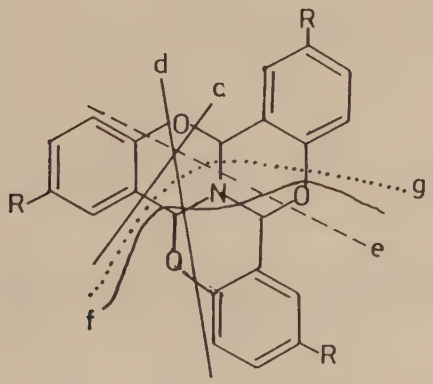
Die IR-Spektren zeigen keine OH- , NH- , oder C=O-Funktionen. Bei 3030 cm^{-1} liegen die CH-Streckschwingungen der aromatischen Ringe und bei 2840 cm^{-1} die der aliphatischen Gruppen. Im Bereich von 1600-1500 cm^{-1} treten mittelstarke bis starke aromatische C=C-Schwingungsbanden auf. Zwischen 1230 und 990 cm^{-1} sieht man fünf intensive Absorptionen (C-O bzw. C-N-Valenzschwingungen). Die out-of-plane Schwingungen der Benzolichen Wasserstoffe entsprechen bei 745 cm^{-1} für 27a und bei 810 cm^{-1} für 27b den o-substituierten Benzolringen bzw. den 1,2,4-trisubstituierten Benzolkernen.

Die Protonenspektren zeigen Multiplettsignale bei δ = 7,7-7,0 ppm (12 aromatische Protonen bei 27a) bzw. bei δ = 7,4-6,9 ppm (9 H für 27b).
Ein Singulett bei δ= 5,87 (27a) bzw. bei δ = 5,75 ppm (27b) gehört zu den tert. Protonen (3H). Die Methoxygruppe 27b erscheinen bei δ = 3,80 ppm ebenfalls als Singulett. Die Lage der tert. Wasserstoffe bei relativ tiefem Feld spricht für die Nachbarschaft von zwei Heteroatomen.

Ein ^{13}C-NMR-Spektrum konnte wegen der Schwerlöslichkeit von 27a nur für das Produkt 27b aufgenommen werden.
Vereinbar mit einer C_3-Symmetrie erhält man acht Signale. Die OCH_3-Gruppen absorbieren bei δ = 55,9 ppm. Die dem Sauerstoff benachbarten aliphatischen C-Atome absorbieren bei δ = 83,3ppm. Für die Wasserstofftragenden aromatischen C-Atome findet man

Resonanzenen bei δ = 118,2 , 117,1 111,1 ppm. Den quartären C-Atomen werden die Resonanzen bei δ = 120,1 ppm und die beiden schwachen Signale bei δ = 147,8 und 154,4 ppm zugeschrieben.

Einen eindeutigen Beleg für die Konstitution 27a,b liefert die Massenspektroskopische Fragmentierung (Schema 4 und Tabelle 1).



a R= H

b R= OCH_3

Schema 4: Massenspektroskopische Fragmentierung von 27a,b.

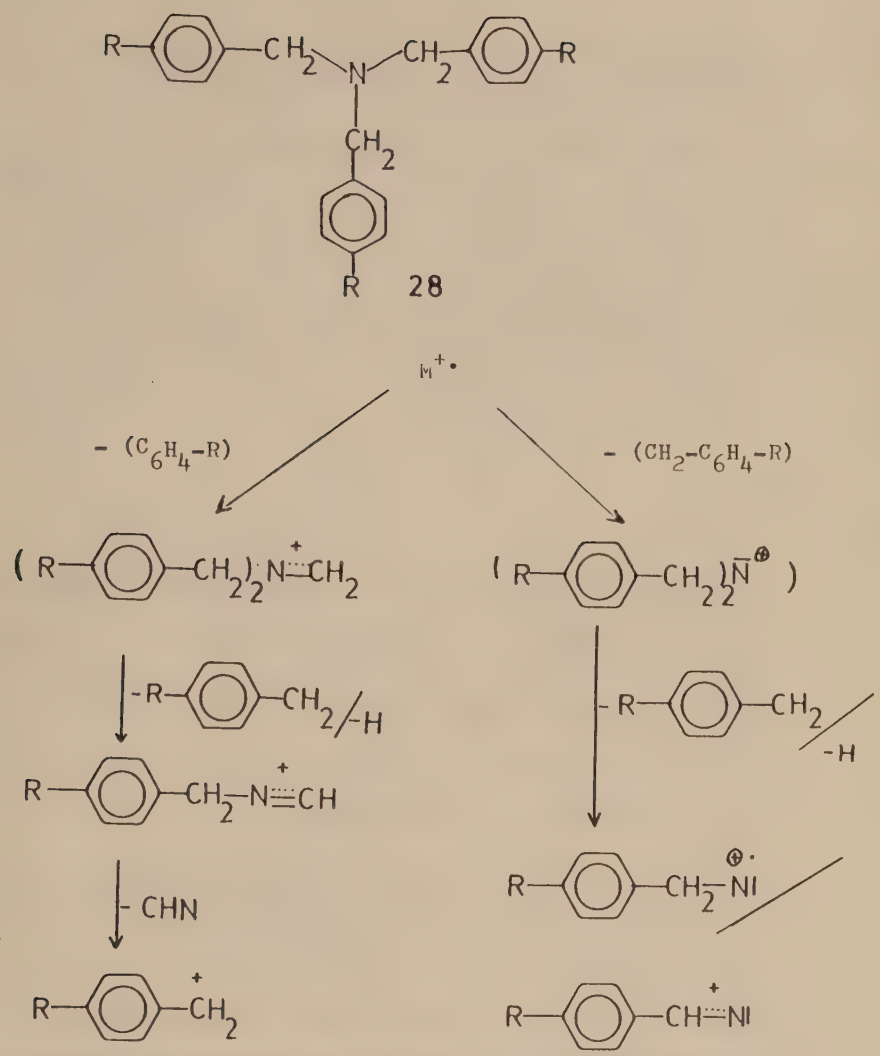
von den mit a bis g gekennzeichenten ein- oder mehrstufigen Zerfallsprozessen sind b, f und g von der Struktur 11 aus nicht zu interpretieren.

Zum Vergleich werden die Massenspektren der mit 11 verwandten tertiären Amine 28 herangezogen. Wie erwartet erhält man bei 28 das für tertiären Amine typische Fragmentierungsverhalten ohne tiefgreifende Gerüstumlagerungen.

Tabelle 1 Massenspektroskopische Fragmentierung von 27a und 27b (70 eV)

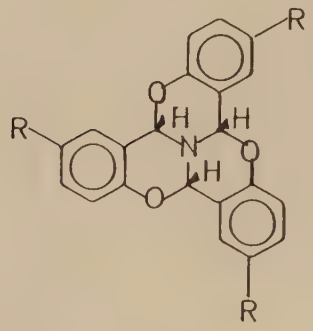
	27a : $C_{21}H_{15}NO_3$			27b : $C_{24}H_{21}NO_6$		
	m/e	rel.Intensität	Fragmentionen	m/e	rel.Intensität	Fragmentionen
	329	100	$M^{+\cdot}$	419	61	$M^{+\cdot}$
				404	41	$M - CH_3^{+}$
				388	16	$M - OCH_3^{+}$
a*	312	25	$M - OH^{+}$	372	5	$M - CH_3O_2^{+}$
b*	300	8	$M - CHO^{+}$	360	4	$M - C_2H_3O_2^{+}$
c*	236	31	$M - C_6H_5O^{+}$	296	14	$M - C_7H_7O_2^{+}$
d*	223	16	$M - C_7H_6O^{+\cdot}$	283	96	$M - C_8H_8O_2^{+\cdot}$
e*	208	68	$M - C_7H_5O_2^{+}$	268	100	$M - C_8H_7O_3^{+}$
f*	195	40	$M - C_7H_4NO_2^{+}$ bzw. $M - C_8H_6O_2^{+\cdot}$	255	5	$M - C_8H_6NO_3^{+}$ bzw. $M - C_9H_8O_3^{+\cdot}$
				256	8	
				257	13	
g*	180	14	$M - C_8H_7NO_2^{+\cdot}$	240	8	$M - C_9H_9NO_3^{+\cdot}$
	181	77		241	26	
	164,5	2	M^{2+}	209,5	13	M^{2+}

* Durch metastabile Ionen belegt,

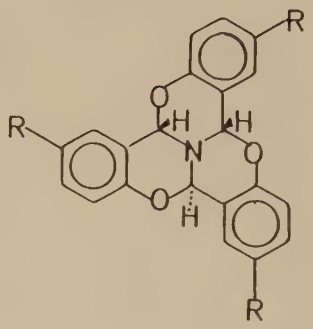


Der Strukturvorschlag 11 ist danach für die Verbindung nicht haltbar. Eine mit allen spektroskopischen Daten vereinbare Alternative bietet das 5aH.10aH.15aH-Tribenzo[b.f.j][1.4.7]-trioxa[9b]-azaphenalen-System 27a,b. Insbesondere kann mit hilfe von 27a,b die Bildung sämtlicher in Tabelle 1 aufgelisteter Fragmentionen erklärt werden.

Offen bleibt noch der räumliche Bau von 27. Es sind zwei Stereoisomere denkbar :



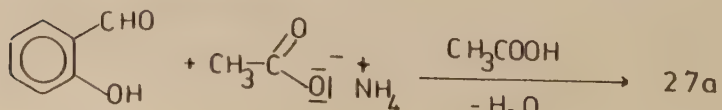
27 a,b



27 a',b'

Die nach Dreiding'Modellen etwas ungünstigere Struktur 27a',b' besitzt im Gegensatz zu 27a,b keine C_3-Achse. Die Zahl der ^{13}C-Resonanzen sollte dann wesentlich größer sein. Aufgrund des gemessenen ^{13}C-NMR-Spektrums entsteht also Stereospezifisch das cis,cis,cis-5aH,10aH,15aH-Tribenzo[b,f,j][1,4,7]-trioxa[9b]azaphenalen-System 27a,b .

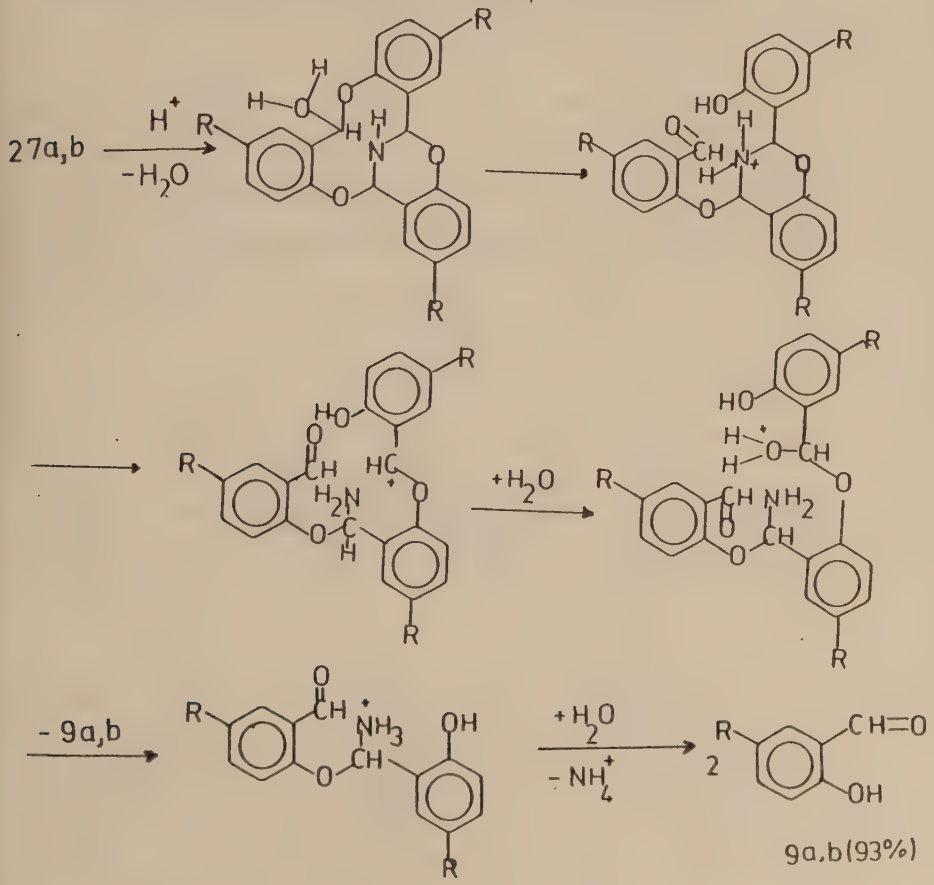
III.1.2. Aus Ammoniumacetat und Salicylaldehyd in Gegenwart von Eisessig erhält man beim Erhitzen unter Rückfluß (Benzol) eine Verbindung, für die die Autoren[8] , allerdings ohne Strukturanalytik, die selbe Konstitution vermuteten. Die Nacharbeitung dieser Synthese ergab tatsächlich ein mit 27a identisches Produkt.



9a

III.2.1. Säure-Abbau von 27a,b

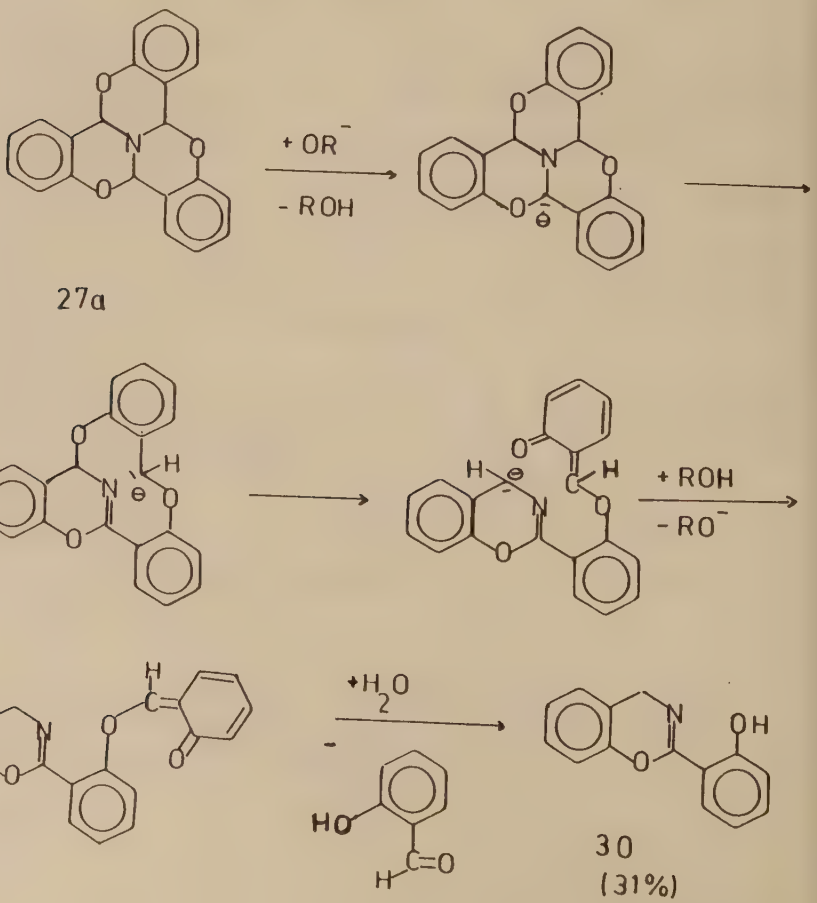
Zum endgültigen Strukturbeweis wurden die Verbindungen 27a und 27b verschiedenen Abbaureaktionen unterworfen. Gegen schwache Säuren ist das System sehr beständig. Beim Erhitzen mit 98%iger Trifluoressigsäure tritt eine nahezu quantitative Spaltung über rasch hydrolysierende Zwischenstufen in die Aldehyde 9a bzw. 9b ein. Das zentrale Stickstoffatom liegt am Ende der Reaktion in Form von NH_4^+-Ionen vor.



III.2.2. Alkalischer Abbau von 27a

Bei Behandlung von 27a mit Natriumethylat 29 in Ethanol erhält man im Gegensatz zur Säureabbaureaktion neben Salicylaldehyd (65%) und Ammoniak eine gelbe kristalline Verbindung (31%) , die bei 154°C schmilzt. Diese Verbindung wird aufgrund ihrer spektroskopischen Daten als 2(o-Hydroxyphenyl)-4H-1,3-benzoxazin 30 identifiziert.

Das nachfolgende Schema gibt einen plausiblen Weg für den alkalischen Abbau wieder.



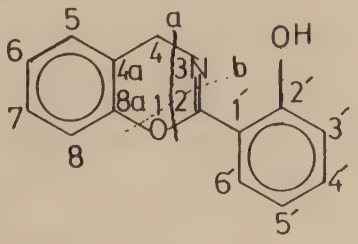
27a

30
(31%)

III.2.2.1. Spektroskopische Charakterisierung von 2(o-Hydroxyphenyl)-4H-1,3-benzoxazin 30

Die Phenolische OH-Gruppe von 30 macht sich im IR-Spektrum in einer breiten Absorption bei 3700 cm^{-1} und im ^{1}H-NMR-Spektrum als mit D_2O austauschbares Signal bei δ = 13,2 ppm bemerkbar. Das läßt auf eine intermolekulare Wasserstoffbrücke schließen. Die Methylengruppe absorbiert als Singulett bei δ = 4,8 ppm (2H). Die aromatischen Protonen liefern ein breites Multiplett zwischen δ = 6,8 und 8,0 ppm (8H).

Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man 14 verschiedene C-Atome. Die drei Tieffeldsignale bei δ = 160,7 , 156,0 , 148,5 ppm sind den quartären O-tragenden C-Atomen 2 , 2' und 8a zuzuordnen. C-1' und C-4a absorbieren bei δ = 113,4 und 118,8 ppm. Die acht H-tragenden aromatischen Kohlenstoffe liegen bei δ = 133,0 , 128,4 , 127,2 , 126,1 , 125,1 ,118,1 , 117,7 und 115,8 ppm. Der Methylenkohlenstoff ist schließlich bei δ = 43,6 ppm zu finden.

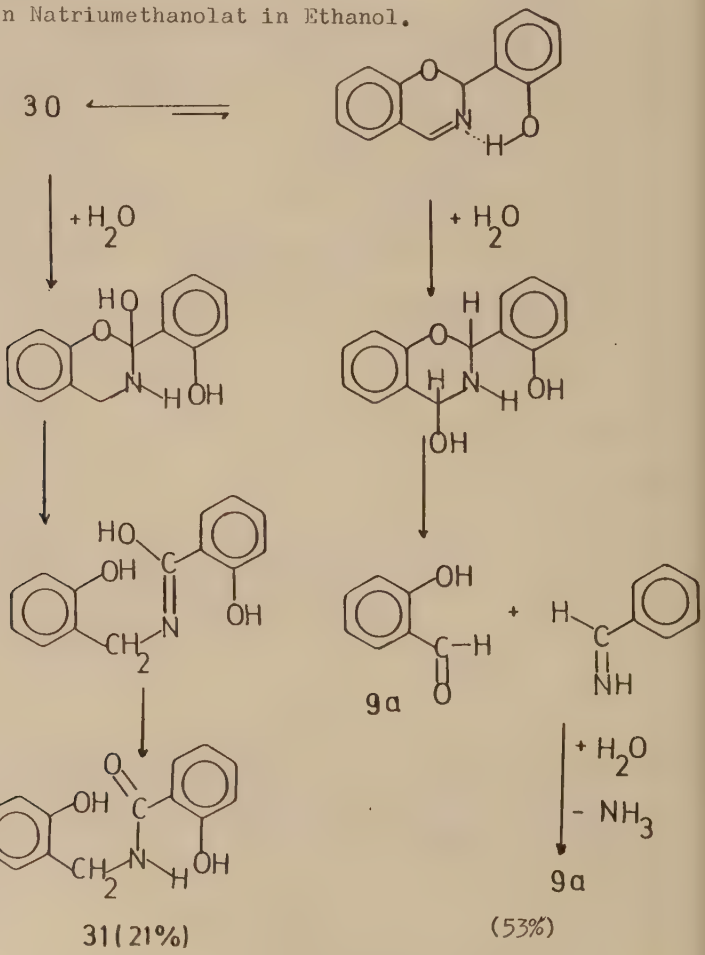


30

Im Massenspektrum erscheint die Molmasse $M^{+\bullet}$ bei m/e = 225. Die zwei wesentlichen Fragmentierungswege a und b führen zur Spaltung des 1.3-Benzoxazinrings.

III.3.1. Abbau von 2(o-Hydroxyphenyl)-4H-1.3-benzoxazin 30 mit Säuren oder Basen

Der weitere Abbau von 30 mit 98-proz. Trifluoressigsäure liefert neben Ammoniumtrifluoracetat und Salicylaldehyd 9a (53%) N-2'-Hydroxybenzyl-salicylsäureamid 31 (21%). Von 30 zu 31 gelangt man auch mit ähnlicher Ausbeute bei der Einwirkung von Natriumethanolat in Ethanol.



III. 3.2. Spektroskopische Untersuchung von N-2-Hydroxybenzalsalicylsäureamid 31

Im IR-Spektrum von 31 erkennt man eine schwache Bande bei 3350 cm^{-1} und eine breite Bande bei 3000 cm^{-1}. Die in diesem Bereich liegenden OH- und NH-Valenzschwingungen verdecken die CH-Streckschwingungen. Die C=O-Valenzschwingung des sec.-Amids liegt bei 1600 cm^{-1}.

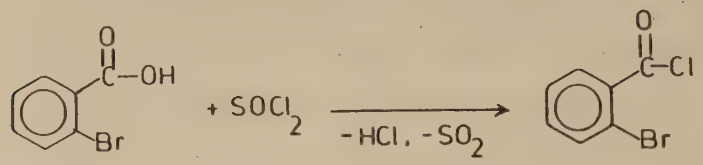
Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt für die Methylengruppe ein Singulett bei δ = 4,7 ppm, für die aromatischen Protonen ein Multiplett zwischen δ = 6,6 und 8,1 ppm. Die OH-Protonen erscheinen als breites Signal bei δ = 13,1 ppm , welches bei D_2O- Zusatz verschwindet.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum sind wie bei 30 vierzehn Signale zu finden. Der Amid-Kohlenstoff liegt bei δ= 171,0 ppm. Für die OH-Gruppentragenden aromatischen C-Atome erhält man zwei Signale bei δ= 161,4 und 155,4 ppm. Die acht H-tragenden aromatischen C-Atome haben die Verschiebungswerte δ= 134,7 , 138,0 , 130,3 , 125,7 , 120,4 , 119,0 , 118,9 und 117,7 ppm. Die aliphatische CH_2-Gruppe zeigt ein Signal bei δ= 40,2 ppm.

Der massenspektroskopische Zerfall von 31 ist relativ komplex. Den Basepeak liefert das unter Spaltung der Amidfunktion gebildete 2-Hydroxybenzoyl-Kation.
Die Abbaureaktionen von 5aH.10aH.15aH-Tribenzo[b.f.j][1.4.7]-trioxa[9b]azaphenalen 27a,b und 2-Hydroxyphenyl-4H-1,3-benzoxazin 30 sprechen gegen die von P. Mastagli[5] angegebene Amidstruktur 11 und belegen die polycyclische Struktur 27a,b .

Die anfangs erwähnten Arbeiten von P. Cohn[1,2] werden hier nachvollzogen. Um jeden Zweifel an der von Cohn angegebenen Reaktionsfolge auszuschließen , wurden alle Zwischenstufen ausführlich spektroskopisch untersucht.

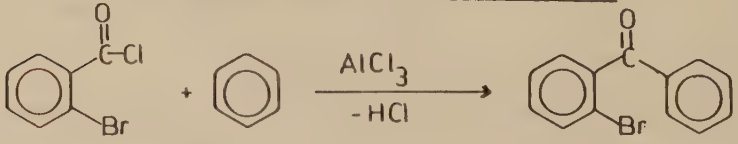
III.4.1. Darstellung von o-Brombenzoesäurechlorid 2



1 2 (78%)

0,1 Mol o-Brombenzoesäure 1 wird mit der 1,5-fachen molaren Menge Thionylchlorid versetzt und 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abzug des überschüssigen Thionylchlorid wird das gebildete o-Brombenzoesäurechlorid 2 überdestilliert. Es ist ein stechend riechendes Öl , das bei 245°C siedet (760 Torr). Die Ausbeute beträgt 78% d. Th.

III.4.2. Darstellung von o-Brombenzophenon 3



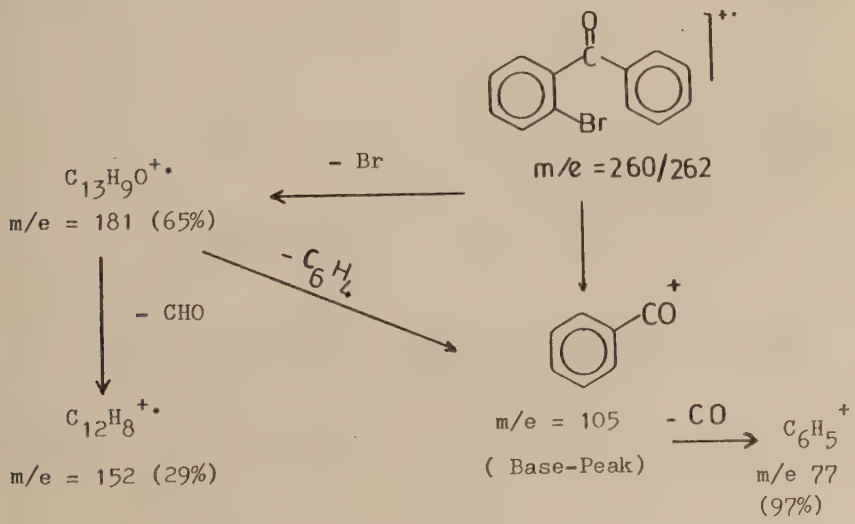
2 3 (68%)

In einer Friedel-Crafts-Reaktion wird mittels $AlCl_3$ bei 0°C 0,08 Mol Benzol mit 0,08 Mol o-Brombenzoesäurechlorid 2 substituiert. Die Aufarbeitung ergab in 68%iger Ausbeute eine farblose kristalline Verbindung, die aus Alkohol umkristallisiert wird. Fp. 42°C.

III.4.1. IR-Spektrum: Im IR-Spektrum sieht man die CH-Valenzschwingungen bei 2900 cm^{-1}. Bei 1640 cm^{-1} erscheint eine intensive Schwingung für die C=O-Valenz. Daneben treten bei 1590 cm^{-1} zwei Banden für die aromatischen C-C-Valenzschwingungen auf. Im Fingerprintgebiet sind bei 760 bzw. 735 cm^{-1} zwei intensive Banden zu sehen, die typisch für o-disubstituierte Aromaten sind. bei 680 cm^{-1} erscheint die C-Br-Bande.

III. 4.2.2. ^{1}H-NMR-Spektrum : Hier findet man ein breites Multiplett zwischen δ = 7,87 und 7,00 ppm, dem die aromatischen Protonen zuzuordnen sind.

III.4.2.3. Massenspektrum : Der elektronenstoß-induzierte Abbau des o-Brombenzophenon 3 mit der Molmasse bei m/e = 260 / 262 (77%) führt unter Bromabspaltung zum Fragment $C_{13}H_9O^{+\cdot}$ bei m/e = 181 (65%).



Der weitere Abbau von CHO führt zum Fragment $C_{12}H_8^{+\cdot}$ (m/e= 152, 29%). Der Basepeak mit der Molmasse m/e= 105 ($C_7H_7O^+$) erfolgt aus dem Fragment $C_{13}H_9O^+$ durch Eliminierung von C_6H_4 .
Durch eine weitere Eliminierung von CO aus dem Basepeak erscheint das Fragment $C_6H_5^+$ bei m/e = 77 (97%).

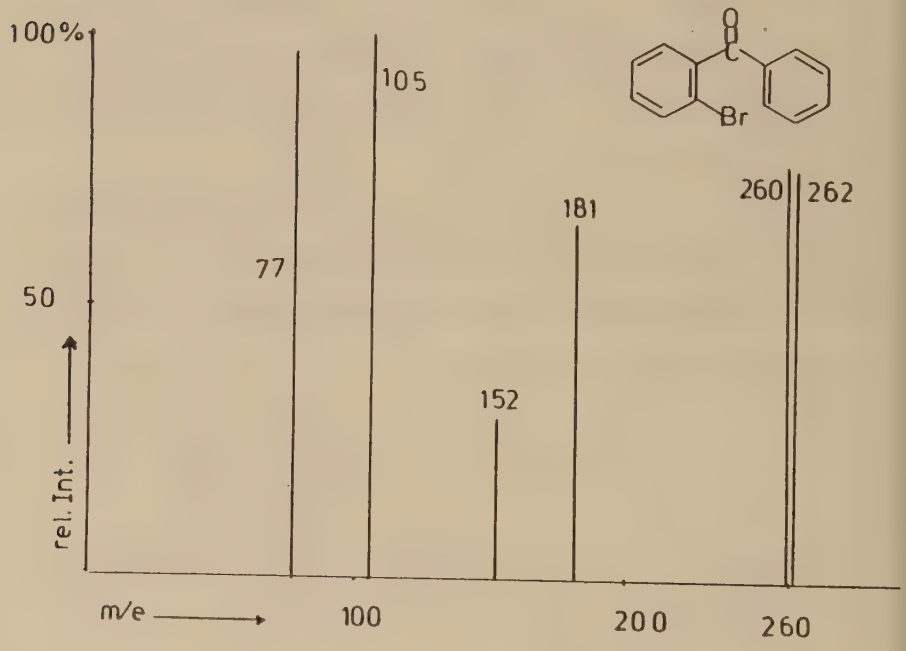
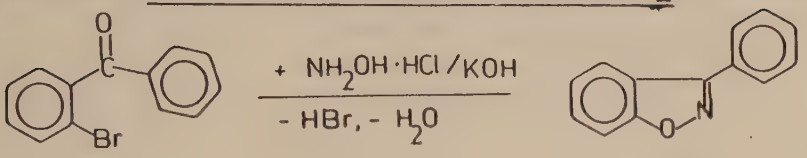


Abb. 3 Massenspektroskopische Fragmentierung der Verb. 3

III.4.3. Darstellung von 3-Phenylbenzisoxazol 4



3 4 (81%)

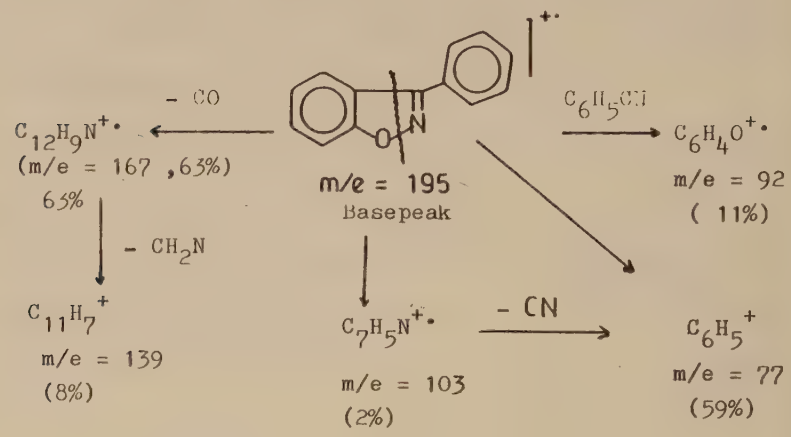
0,02 Mol o-Brombenzophenon 3 werden in Ethanol gelöst, mit der vierfachen Molmenge an Hydroxylaminhydrochlorid versettz und eine Stunde am Rückfluß gekocht. Zu der heißen Lösung gibt man 15g Kaliumhydroxid in 5 ml Wasser und kocht über Nacht. Nach dem Erkalten fällt ein schneeweißer Niederschlag aus, der aus Ethanol umkristallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 60 % d.Th. Er schmilzt bei 83°C.

III.4.3.1. IR-Spektrum : Die CH-Valenzschwingung erscheint bei 3330 cm^{-1}. Bei 1625 cm^{-1} erscheinen die C=C-Valenzschwingungen. Eine weitere intensive Bande erscheint bei 1370 cm^{-1} und die Banden bei 755 bzw. 760 cm^{-1} sind charakteristisch für die Benzolkerne.

III.4.3.2. ^{1}H-NMR-Spektrum: Für die aromatischen Protonen erhält man ein breites Multiplett zwischen δ = 7,0 und 7,8 ppm.

III.4.3.3. Massenspektrum: Der elektronenstoß-induzierte Abbau von 4 mit der Molmasse m/e = 195 und der relativen Intensität 100% führt unter CO-Eliminierung zum Fragment $C_{12}H_9N^{+\cdot}$ (m/e = 167 , 63%). Der weitere Abbau zum Fragment $C_{11}H_7^+$ bei m/e = 139 (8%) erfolgt durch Abspaltung von CH_2N . Aus dem Molpeak erfolgt durch Abspaltung des Moleküls , Benzonitril, das

Fragment $C_6H_4O^+$ bei m/e = 92 (11%). Der weitere Abbau führt zum Fragment $C_6H_5^+$ (m/e = 77 ,59%).



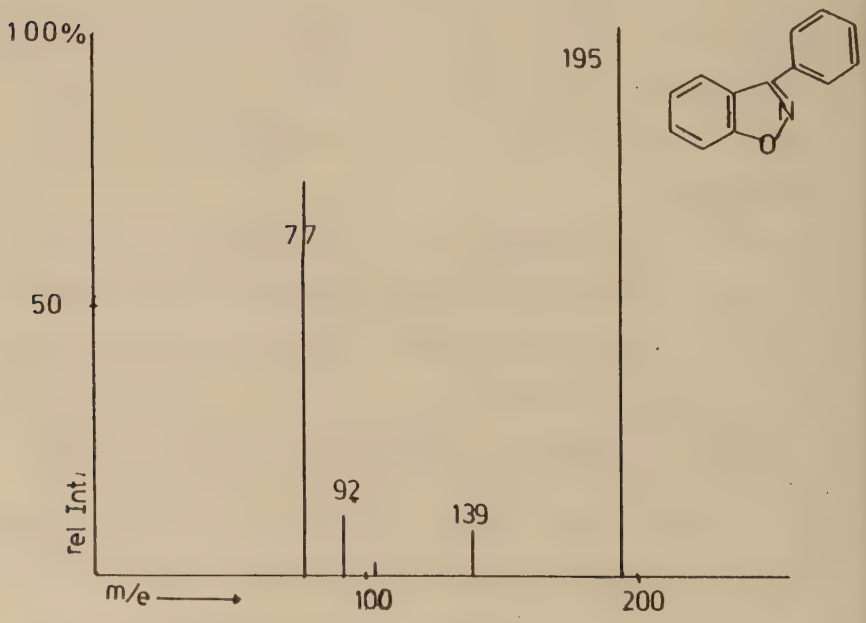
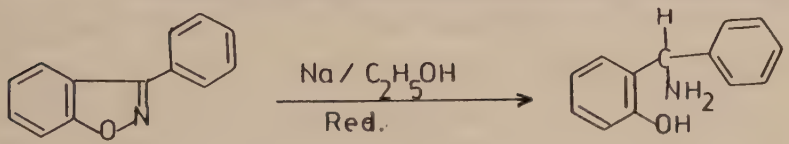


Abb. 4 Massenspektroskopische Fragmentierung der Ver. 4

III.4.4. Darstellung von o-Hydroxyphenyl-phenylmethylamin 5



4 5 (68%)

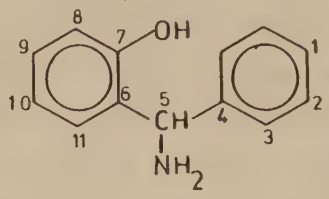
Man löst 0,01 Mol 3-Phenylbenzisoxazol 4 in 15 ml absolutem Ethanol. In der Siedehitze werden 0,09 Mol in kleine Stücke geschnittenes Natrium zugegeben, so daß die Lösung heftig siedet. Die Aufarbeitung ergibt in 68%iger Ausbeute das o-Hydroxyphenyl-phenylmethylamin 5 in Form eines gelben Niederschlags. Fp. 102-103°C.

III.4.4.1. IR-Spektrum : Die OH- bzw. NH-Valenzschwingungen erscheinen im Bereich zwischen 2250 und 3330 cm^{-1}. Die aromatischen C=C-Valenzschwingungen liegen bei 1590 , 1490 und 1460 cm^{-1}.

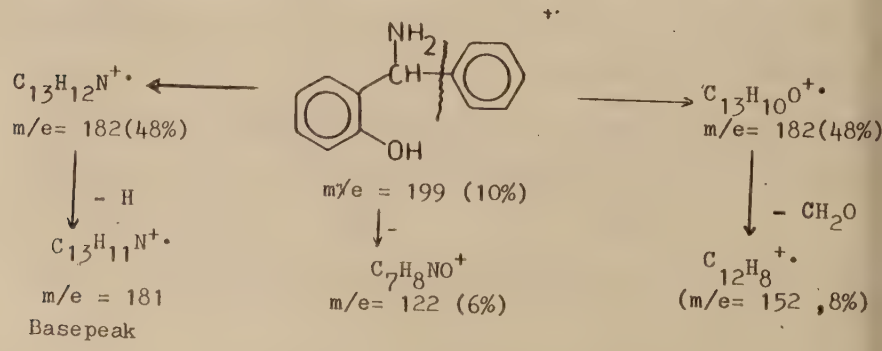
III.4.4.2. ^{1}H-NMR-Spektrum : Im Protonenresonanz-Spektrum von 5 findet man neben dem breiten Multiplett der aromatischen Protonen zwischen δ = 7,0 und 7,4 ppm ein breites Signal bei δ= 5,30 ppm. Dies Signal verschwindet beim D_2O-Austausch , was auf leicht austauschende Protonen hindeutet (3H für die OH- und NH_2- Gruppen). Das Proton am C-5 absorbiert als Singulett bei δ = 5,30 ppm.

III.4.4.3. ^{13}C-NMR-Spektrum : Die tieffeldabsorbierenden C-Kerne 7 und 4 erscheinen bei δ = 158,9 und 143,2 ppm. Das

quartäre C-Atom 6 absorbiert bei δ = 126,8 ppm. Die C-Kerne 9 , 11 , 10 ,und 8 erscheinen bei δ= 128,5 , 127,7 119,0 und 117,3 ppm. Die C-Atome 1 und 2 absorbieren bei δ = 128,7und 128,6 ppm. Das C-Atom 3 absorbiert bei 126,9 ppm. Schließlich erscheint das aliphatische C-Atom 5 bei δ = 77,0 ppm.

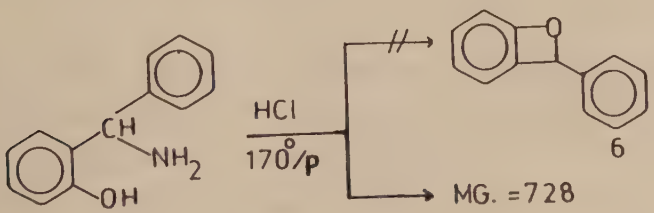


III.4.4.4. Massenspektrum : Der elektronenstoß-induzierte Abbau von 5 mit der Molmasse bei m/e = 199 (10%) führt unter Eliminierung von H_2O zu dem Basepeak $C_{13}H_{11}N^{+\cdot}$(m/e = 181). Daneben entsteht durch Abspaltung der OH-Gruppe das Fragment $C_{13}H_{12}N^{+}$ und durch Eliminierung der NH_3-Gruppe das Fragment $C_{13}H_{10}O^{+\cdot}$ bei m/e = 182 (48%). Der weitere Abbau von CH_2O-Gruppe führt zum Fragment $C_{12}H_8^{+}$ mit der Masse m/e = 152 (8%). Das Fragment $C_7H_8NO^{+}$ (m/e = 122 , 6%) entsteht durch Eliminierung von C_6H_5 - Gruppe. Schließlich erscheint das Phenylkation $C_6H_5^{+}$ bei m/e = 77 (8%).



III.4.5. Ammoniak-Eliminierung von o-Hydroxyphenyl-phenyl-methylamin 5

Die Eliminierung von Ammoniak aus o-Hydroxyphenyl-phenyl-methylamin 5 erfolgt in einer Schmelz-Ampulle (erhöhter Druck) bei der Temperatur von 170°C und in Gegenwart von Salzsäure. Nach Öffnung der Ampulle erhält man einen schwach gefärbten Niederschlag in 85%iger Ausbeute. Die Verbindung besitzt dieselben Eigenschaften wie die von Cohn[2] beschriebene Substanz. Sie fängt bei 170°C an zu erweichen , wird bei 200°C rot und bei 210-215°C fast schwarz.



5

III.4.5.1. IR-Spektrum : Im IR-Spektrum des Produkts sieht man eine breite Absorption bei 3550 cm^{-1}, sowie zwei weitere Banden bei 3080 und 2960 cm^{-1}, was auf OH- bzw. NH-Valenzschwingung hindeutet. Da bei der Analyse kein Stickstoff gefunden wird, muß man dieses Signal auf eine OH-Gruppe zurückführen. Die Banden bei 1600 , 1500 und 1460 cm^{-1} gehören zu den aromatischen Gerüstschwingungen. Die intensive out-of-plan- Schwingung bei 750 cm^{-1} zeigt das o-disubstituierte aromatische System an.

III. 4.5.2. ^{1}H-NMR-Spektrum : Das Protonenspektrum zeigt Banden die nicht aufgelöst sind.

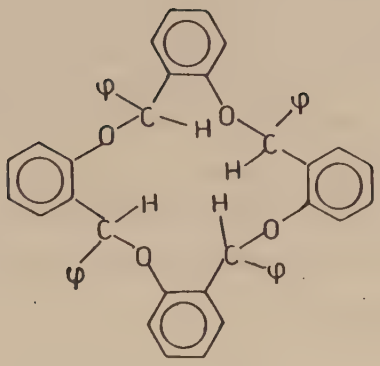
III.4.5.3. Massenspektrum : Für die Verbindung 6 errechnet sich eine Molmasse von 182 . Im Massenspektrum erscheint aber der Molekülpeak bei m/e = 728 (7%). Auch das FD-Spektrum zeigt dieselbe Masse. Es handelt sich folglich um ein Tetrameres.

Das 2-Phenyl-benzoxet selbst ($C_{13}H_{10}O$, m/e = 182) hätte die Zusammensetzung : 85,71 % C , 5,49 % H und 8,79 % O. Die Analysen ergaben folgende Werte :

Analyse Nr.	% C	%H	% O
1	76,90	5,76	17,34
2	75,54	5,04	19,42
3	77,70	4,89	17,41
4	75,70	5,91	19,39
Mittelwert	76,46	5,15	18,39

Im Einklang mit dem IR-Spektrum kann man annehmen , daß außer einem cyclischen Tetrameren noch Oligomere gebildet werden , deren Kettenenden mit OH- und H- abgesättigt sind (hoher Sauerstoff-Gehalt der Analysen).

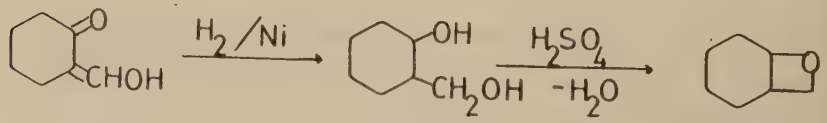
Für die entstandene Verbindung schlage ich folgende Struktur vor :



Der Versuch,die Zahl der OH-Gruppen durch Acylierung mit Benzoylchlorid bzw. Acetylchlorid festzustellen, führte zu Produkten mit Molmassen über 1000.
Auf eine Konstitutionsermittelung wurde verzichtet.

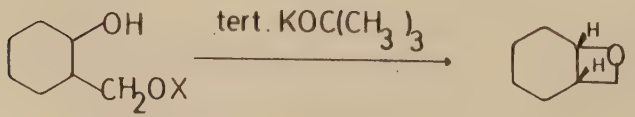
IV.1. 7-Oxabicyclo[4.2.0]octane

Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von H. Ruppe und O. Klemm[1]. Ausgehend von 2-Hydroxymethylen-cyclohexanon 1 erhält man durch Hydrierung mit Wasserstoff über einen Nickel-Katalysator 2-Hydroxymethyl-cyclohexanol 2. Die anschließende Behandlung mit Schwefelsäure ergab ein wohlriechendes Öl (3%), das bei 54°/11 Torr siedet. Diesem Öl wurde die Konstitution des 7-Oxabicyclo[4.2.0]octan 3 zugeschrieben.



1 2 3 (3%)

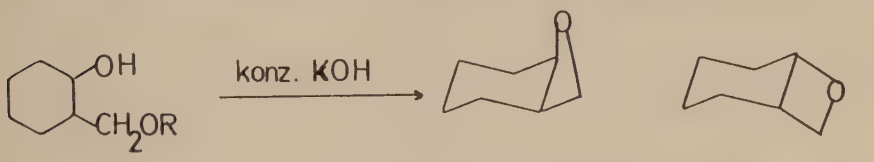
H. Henbest u. B.B. Milward[2] erhielten 1960 das cis-Oxetan 3a bei der Behandlung von cis-2-p-Brombenzosulfonylmethyl-cyclohexanol 4 mit Kalium-tert.-Butylat in tert.-Butanol



4 3a (67%)

X= p-Br-C_6H_4-SO_2

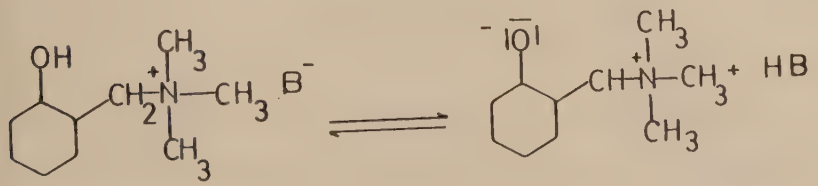
Zur selben Zeit wurde von O. Kovács und Mitarbeitern[3] aus trans- und cis-2-Tosylhydroxymethyl-cyclohexanol 5 mit konz. Alkali zwei Öle isoliert, die bei 75°C/29 Torr (7%) und bei 157°C/760 Torr (14,2%) sieden. Es handelt sich um cis- bzw. trans-7-Oxabicyclo[4.2.0]octan 3a,b



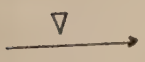
5 3a (7%) 3b (14%)

R = Tosyl

Während der Destillation von 6 erhielten V.J. Traynelis und J.G. Dadura[4] fünf verschiedene Produkte , darunter die cis-Verbindung 3a in 3%iger Ausbeute.



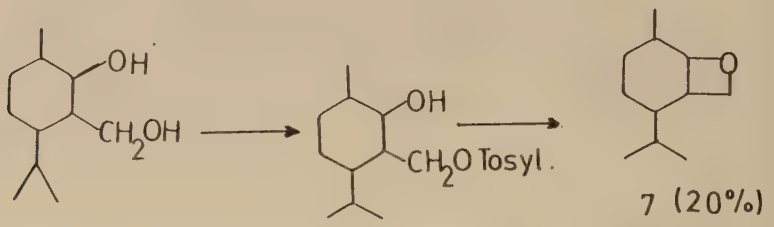
6



3a (3%)

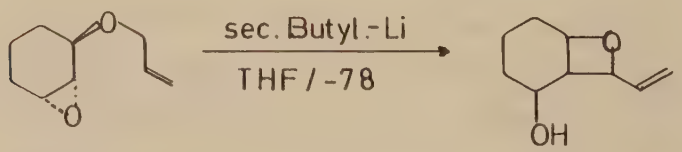
B^- = OH
= tert.-Bu O

Im Jahre 1962 diskutierten S. Searles u. H.E. Mortensen[5] die von Rupp und Klemm[1] angegebene Struktur und gelangten dabei zu der Erkenntnis, daß die isolierte Verbindung kein bicyclisches Oxetan sein kann. Gleichzeitig bestätigten sie die Angaben von Henbest[2] und Kovaćs[3] und isolierten ihrerseits ein neues Oxetan 7.



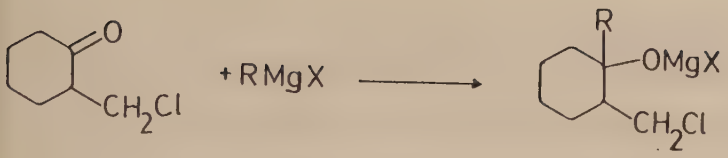
7 (20%)

Eine völlig andere Methode wurde 1976 von W.C. Still[6] angegeben. Ausgehend von dem trans-Epoxyallylether 8 erhält man bei -78°C mit sec. Buthyllithium in THF das 2-Hydroxy-8-vinyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octan 9 (86%).

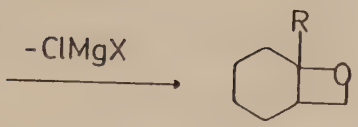


8 9 (86%)

Y. Portnygin et.al.[7,8] stellten substituierte bicyclische Oxetane des hier beschriebenen Typs dar, indem sie 2-(Chlormethyl)-cyclohexanon 10 mit R-Mg-X in einer Grignard-Reaktion umsetzten.

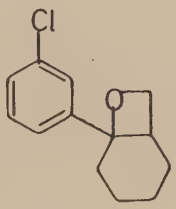


10



3 (70%)

In einem dreistufigem Prozeß erhielten Balsamo et.al.[9] 1978 die Verbindung 11.



11

Außer durch klassische Ringschlußreaktionen kann diese Stoffklasse auch auf photochemischen Wege (Paterno-Büchi-Reaktion) dargestellt werden.

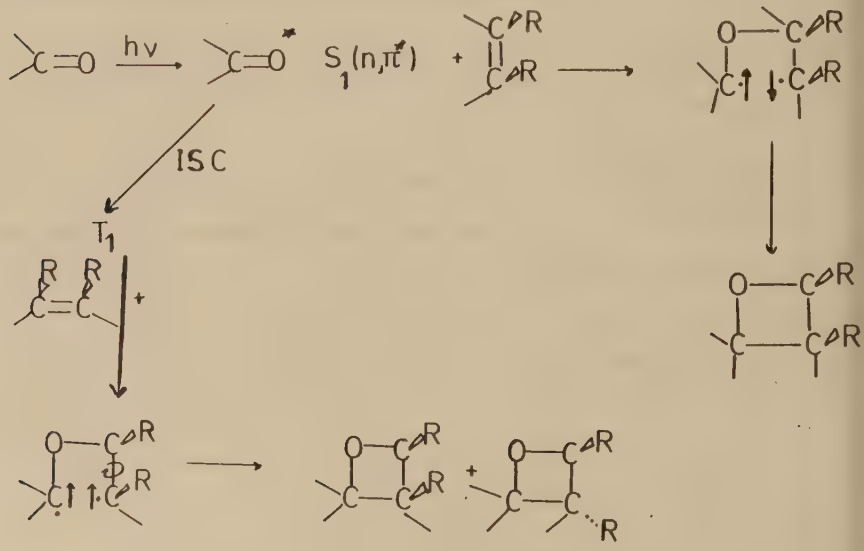
IV.2. Die Paterno-Büchi-Reaktion[10,11]

Oxetane werden durch Addition einer elektronisch angeregten Carbonyl-Verbindung an ein im Grundzustand befindliches Olefin gebildet.

Die erste Photocycloaddition dieses Typs wurde 1909 von E. Paterno[10] entdeckt. Im Jahre 1954 klärte G. Büchi[11] den mechanistischen Ablauf dieser Reaktion auf.

Bei der Bestrahlung entsteht die Carbonyl-Komponente im ersten angeregten Singulett-Zustand $S^1(n, \pi^*)$. Dieser addiert sich an die olefinische Doppelbindung unter Bildung eines 1,4-Diradikals im Singulettzustand.

Zum entsprechenden Triplett-Diradikal gelangt man, wenn (vor der Addition) ein strahlungsloser Übergang (intersystem-crossing) vom ersten angeregten Singulett- zum untersten Triplett-Zustand stattgefunden hat.

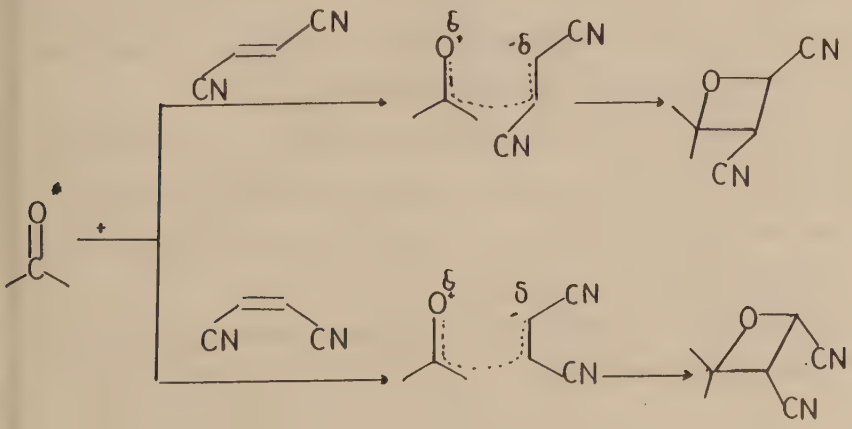


Aus dem 1,4-Diradikal erfolgt entweder der Ringschluß zum Oxetan oder es zerfällt wieder in seine Ausgangskomponenten, wobei sich das eingesetzte Olefin cis-trans-isomerisieren kann.

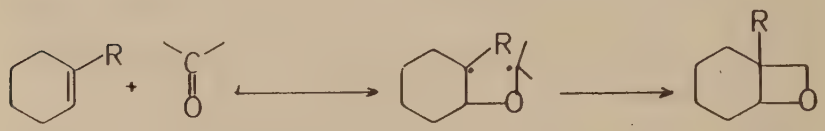
Aus dem Singulett-Zustand entsteht ein Oxetan unter weitgehender Beibehaltung der ursprünglichen Konfiguration des eingesetzten Olefins (stereoselektiver Verlauf).

Dagegen bildet sich aus dem Triplett-Zustand wegen der Rotation um die gekennzeichente C-C-Bindung ein Gemisch stereoisomerer Oxetane. Im allgemeinen verläuft die Paterno-Büchi-Reaktion bei elektronenreichen Olefinen bevorzugt über den n,π^*-Triplett-Zustand, dabei werden also Gemische von cis/trans-Isomeren gebildet. Ein stereoselektiver Verlauf kann gelegentlich durch Zusatz von Triplett-Quenchern erzwungen werden[12].

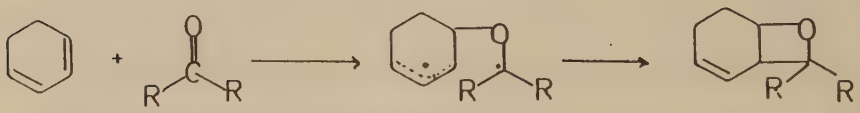
Für die Reaktion mit elektronenarmen Olefinen wurde ein quasi-synchron-Mechanismus vorgeschlagen um die größere Stereoselektivität zu erklären[13]. Aus stereoelektronischen Gründen reagiert zuerst das π^*- Elektron.



Der Angriff des angeregten Ketons erfolgt an der Stelle der niedrigsten Substitution, so daß das gebildete Diradikal möglichst energiearm ist.



Bei konjugierten Dienen erfolgt die Radikalbildung in der Allylposition.



Beide Faktoren erklären den regioselektiven oder oft sogar regiospezifischen Verlauf der Paterno-Büchi-Reaktion. Außerdem wird die Reaktion noch durch andere Faktoren beeinflüßt. Dabei sind zu nennen :

1. Übertragung der Energie (Energie-Transfer) von der elektronisch angeregten Carbonylkomponente.

$$T_1(\text{Carbonyl}) + S_0(\text{Olefin}) \longrightarrow T_1(\text{Olefin}) + S_0(\text{Carbonyl})$$

Dieser Energie-Transfer ist möglich, wenn die Triplett-Energie der Olefinkomopnente kleiner ist als die der Carbonylkomponente.

2. Anregung der (n,π^*)-Übergänge und Einleitung konkurrierender Photoreaktionen.

Beide Faktoren behindern die Paterno-Büchi-Reaktion und führen häufig zur Bildung von Dimeren.

Bei konjugierten Dienen und Polyenen[14] ist eine Paterno-Büchi-Reaktion über den untersten Triplett-Zustand der Carbonylverbindung unwahrscheinlich, da dieser i.a. von Dienen gequencht wird. Die Oxetan-Bildung mit konjugierten Dienen ist dann nur möglich, wenn alternativ :

1) die Reaktion über Singulett-Komplexe verläuft
2) die Carbonyl-Verbindung eine kleinere Triplett-Energie als das Dien besitzt und daher ein wirksamer Transfer nicht stattfinden kann
3) das sensibilisierte Dien-Triplett mit der Carbonyl-Verbindung im Grundzustand eine Cycloaddition eingeht.

Tabelle 2 gibt einen Überblick der nach Paterno-Büchi-Reaktion dargestellten .....7-Oxabicyclo[4.2.0]octane.

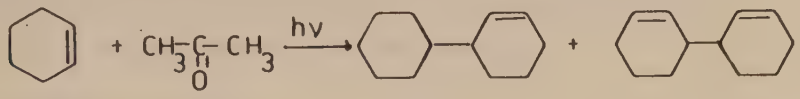
Tabelle 2 .....7-Oxabicyclo[4.2.0]octane aus Carbonylverbindungen und Olefine

Carbonylkomponente	Olefin	.....7-Oxabicyclo[4.2.0]octan	Lit.
Aceton	Cyclohexen	8,8-Dimethyl.....	15
Benzaldehyd	Cyclohexen	8-Phenyl.....	15
Benzophenon	Cyclohexen	8,8-Diphenyl.....	15
Acetophenon	Cyclohexen	8-Phenyl-8-methyl.....	15
Propionaldehyd	1,3-Cyclohexadien	8-Ethyl..... -2-octen	17
Acetessigsäure-methylester	Cyclohexen	8-Methyl-8-methoxycarbonylmethyl....	27
Aceton	trans-3,4-Diacetoxy-trans-6-acetoxymethyl-5,6-dihydro-4H-pyran	4,5-Diacetoxy-8,8-dimethyl-3-acetoxymethyl-2,7-dioxa-bicyclo[4.2.0]-octan	26
1,2-Dioxo-3,3-dimethylindan	Cyclohexen	2-oxo-3,3-dimethyl-2,3-dihydroinden-〈1-spiro-8〉7-oxabicyclo[4.2.0]octan	28

IV.3. Darstellung von 7-Oxabicyclo 4,2,0 octen-derivaten

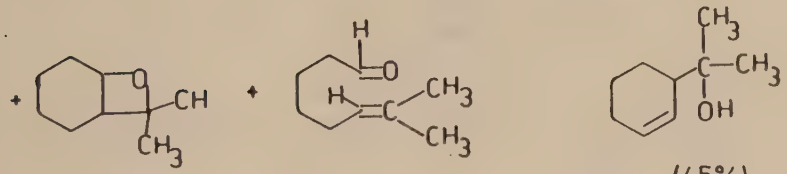
IV.3.1 Belichtung von Cyclohexen und Aceton[15]

0,2 Mol Aceton 13 werden mit ca. 100 ml Cyclohexen 12 vermischt, mit Stickstoff gesättigt und ca. 100 Stunden belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man die im folgenden Schema angegebenen Produkte. Die Trennung erfolgt durch Säulenchromatographie.



12 13 14 15

(10%)



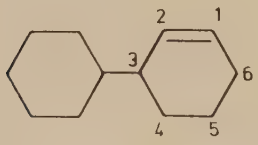
16 (10%) 17 (12%) 18 (45%)

IV.3.1.1 3-Cyclohexyl-cyclohexen 14 und Bis-Cyclohexenyl 15

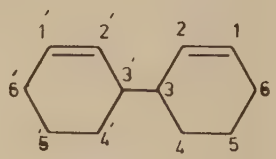
In der ersten Fraktion befindet sich in 10%iger Ausbeute eine Mischung aus 14 und 15. Die Trennung beider Verbindungen ist durch Säulenchromatographie nicht möglich. Durch GC-MS konnten alle Komponenten identifiziert werden.

a) IR-Spektrum: Die CH-Valenzschwingungen erscheinen bei 3030cm^{-1} und die CH_2-Valenzschwingungen erscheinen als Dublett 2940 und 2830cm^{-1}. Bei 1660 cm^{-1} absorbiert die C=C-Valenzschwingung. Die CH_2-Deformationsschwingungen liegen bei 1445cm^{-1}.

b) ^{1}H-NMR-Spektrum : Im Protonen-Spektrum treten für die Verbindungen 14 und 15 mehrere Multipletts auf. Die olefinischen Protonen an den C-Atomen 1 , 2 bei 14 und 1 , 2, 1´ und 2´ bei 15 absorbieren zwischen δ = 5,5 und 5,8 ppm. Die Protonen an den C-Atomen 3, 12 bei 14 bzw. 3 , 3´, 6 und 6´ bei 15 werden durch den Einfluß der Doppelbindung tieffeldverschoben und absorbieren im Bereich von δ = 2,1



14



15

bis 2,9 ppm. Die restlichen Protonen (8H) bei 15 und (14H) bei 14 treten ebenfalls als Multipletts im aliphatischen Bereich zwischen δ = 0,96 und 2,0 ppm auf.

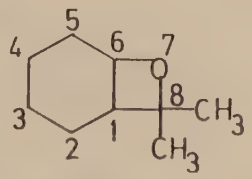
c) Massenspektrum : Das Massenspektrum zeigt die beiden Molekülmassen bei m/e = 162 und 164 (3 und 4%). Bei der Fragmentierung werden C_nH_{2n+1}- Reste der Reihe nach abgespalten ($M^{+\cdot}$ - CH_3 , - C_2H_5 - ...). Der Basepeak erscheint bei m/e = 81 bei der Verbindung 14 und entspricht dem Fragment $C_6H_9^+$ und 82 für die Verbindung 15 und entspricht dem Fragment $C_6H_{10}^{+\cdot}$.

IV.3.1.2. 8,8-Dimethyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octan 16

In der zweiten Fraktion befindet sich ein farbloses Öl in 10%iger Ausbeute, das als 8,8-Dimethyl-7-oxabicyclo[4.2.0]-octan 16 identifiziert wird.

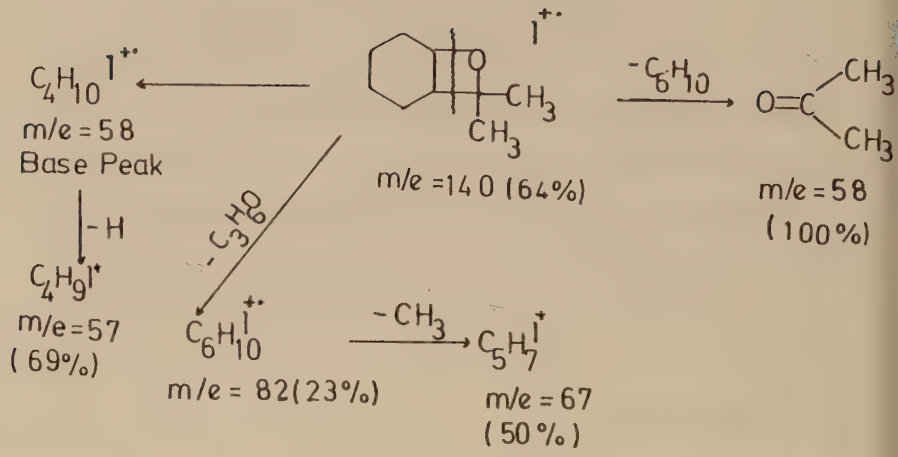
a) IR-Spektrum : Die CH-Valenzschwingungen erscheinen bei 3020 cm^{-1}. Die symmetrischen CH_3-Gruppen absorbieren bei 1450 und 1365 cm^{-1}. Für die Oxet-Gruppe sind die Absorptionen bei 980 und 945 cm^{-1} charakteristisch.

b) ^{1}H-NMR-Spektrum :



Das Protonenspektrum zeigt ein Multiplett bei δ = 2,3 ppm für das Proton am C-1. Für das Proton am C-6 findet man ein Multiplett bei δ = 4,6 ppm. Ein breites Multiplett zwischen δ = 1,1 und 1,19 ppm geht auf die acht Protonen an C-2 , 3 , 4 und 5 zurück. Die Methylprotonen (6H) absorbieren als zwei Singuletts bei δ = 1,45 und 1,20 ppm.

c) Massenspektrum : Der elektronenstoß-induzierte Abbau von 16 mit der Masse $M^{+\cdot}$ bei m/e = 140 (64%) wird durch Eliminierung von Aceton zum Fragment $C_6H_{10}^{+\cdot}$ (m/e = 82 , 23%) eingeleitet. Der weitere Abbau einer CH_3-Gruppe führt zum Fragment $C_5H_7^+$ (m/e = 67 , 50%). Der Basepeak erscheint bei m/e = 58 und ist auf das Fragment $C_4H_{10}^{+\cdot}$ zurückzuführen.



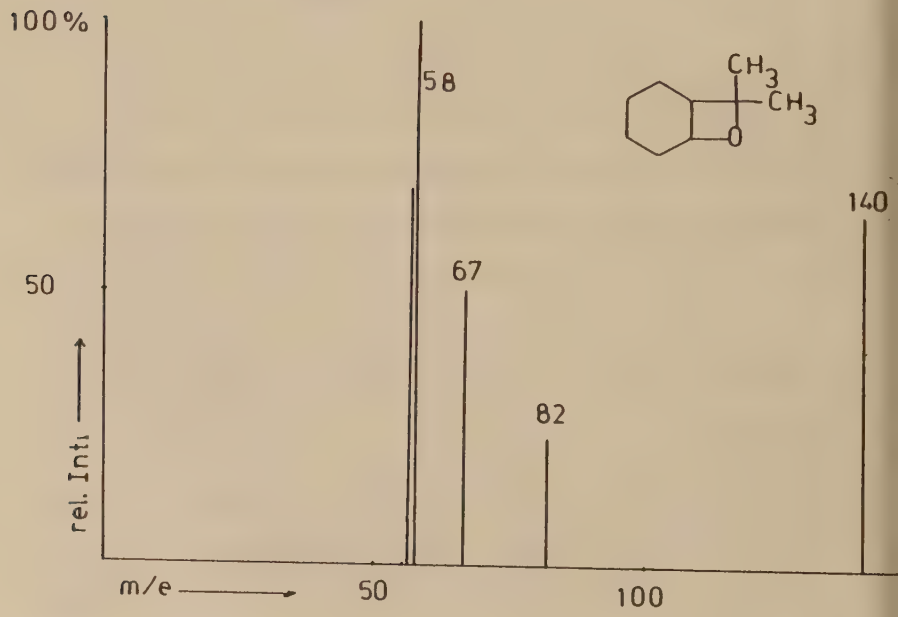


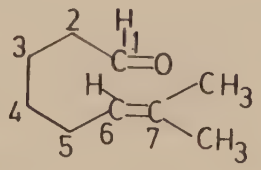
Abb. 5 Massenspektroskopische Fragmentierung der Verb. 16

IV.3.1.3. 7-Methyl-6-octen-1-al 17

Die nächste Fraktion enthält ein farbloses Öl,(12%), das als 7-Methyl-6-octen-1-al 17 identifiziert wurde.

a) IR-Spektrum: Die CH-Valenzschwingungen liegen bei 3030 cm^{-1}. Die C=O-Valenzschwingung erscheint bei 1760 cm^{-1}. Die CH_2-Deformationsschwingungen absorbieren bei 1450 cm^{-1} und die olefinische C=C-Valenzschwingun bei 1650 cm^{-1}.

b) ^{1}H-NMR-Spektrum :



17

Das Protonenspektrum zeigt die Absorption des Aldehydprotons bei δ= 9,75 ppm mit der Kopplungskonstante 2Hz. Das Proton am C-6 absorbiert als Triplett bei δ= 5,02 ppm (Kopplungskonstante 7Hz). Die zwei Protonen am C-2 absorbieren als Multiplett bei δ= 2,38 ppm. Die restlichen Signale der Protonen an C-3 , 4 und 5 liegen im Bereich von δ= 1,62- 1,20 ppm. Die zwei Methylgruppen (6H) erscheinen als zwei Singuletts bei δ= 1,58 und 1,59 ppm.

c) Das Massenspektrum: Die Masse erscheint bei m/e= 140(10%) Durch Eliminierung einer CH_3-Gruppe bekommt man das Fragment $C_8H_{13}O^+$ m/e= 125 (2%). Die Abspaltung von H_2O führt zum Fragment $C_9H_{14}^{+\bullet}$ m/e= 122 (13%). Der weitere Abbau

führt zu den Fragmenten $C_8H_{11}^+$ bei m/e = 107 (22%) , $C_7H_{13}^+$ bei m/e = 97 (22%) und $C_6H_9^+$ bei m/e = 81 (48%). Der Base-Peak bei m/e = 69 ist auf das Isobutyl-Fragment $C_5H_9^+$ zurückzuführen.

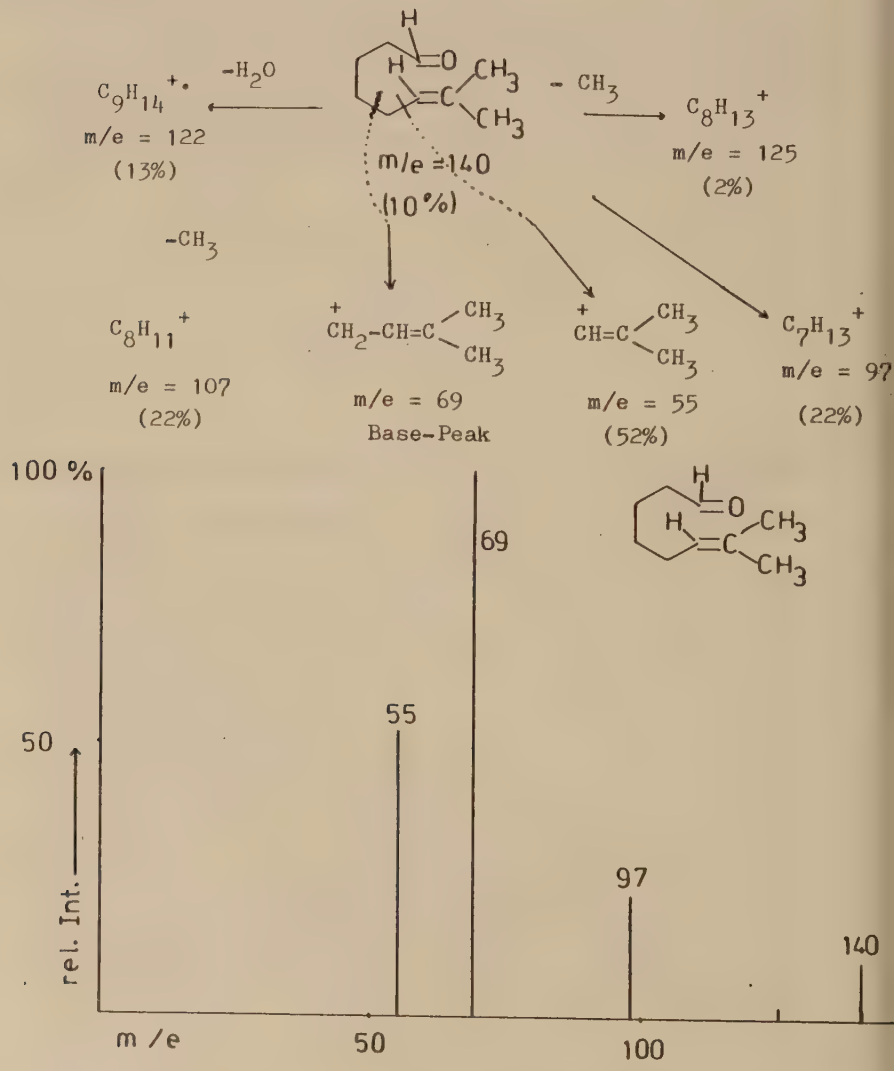


Abb. 6 Massenspektroskopische Fragmentierung der Verb. 17

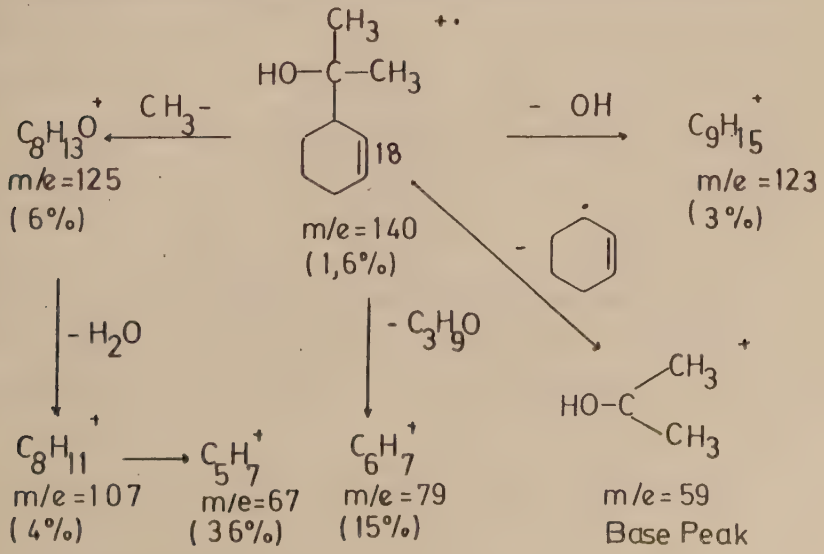
IV.3.1.4. 2-Cyclohexenyl-2-propanol 18

Die letzte Fraktion bei dieser Photolyse enthält 45% eines farblosen Öls , das als 2-Cyclohexenyl-2-propanol 18 identifiziert wird.

a) IR-Spektrum : Im IR-Spektrum erscheint die OH-Valenzschwingung bei 3440 cm^{-1}. Die CH-Valenzschwingungen absorbieren bei 2940 und 2860 cm^{-1}. Die C=C-Valenzschwingung liegt bei 1660 cm^{-1}.

b) ^{1}H-NMR-Spektrum : Im Protonen-Spektrum erscheint ein Singulett bei δ = 5,7 ppm für die olefinischen Protonen (2H). Das OH-Proton absorbiert als Singulett bei δ = 3,1 ppm. Die zwei Methylgruppen erscheinen als Singulett bei δ = 1,1 ppm. Die restlichen Protonen absorbieren als Multiplett im Bereich δ = 0,9 - 2,1 ppm.

c) Massenspektrum : Der elektronenstoß-induzierte Abbau von



18 zeigt die Molmasse $M^{+\bullet}$ bei m/e = 140 (1%). Der Abbau von einer CH_3-Gruppe führt zum Fragment $C_8H_{13}O^+$ bei m/e = 125 (6%). Die Eliminierung von OH-Gruppe ($M^{+\bullet}$-17) führt zum Fragment $C_9H_{15}^+$ bei m/e = 123 (3%). Der weitere Abbau führt zum $C_6H_7^+$ (m/e = 79 , 15%) und C_5H_7 (m/e = 67 , 36%). Der Base-Peak erscheint bei m/e = 59 und stammt von der 2-Hydroxy-2-propyl-Gruppe $C_3H_7O^+$.

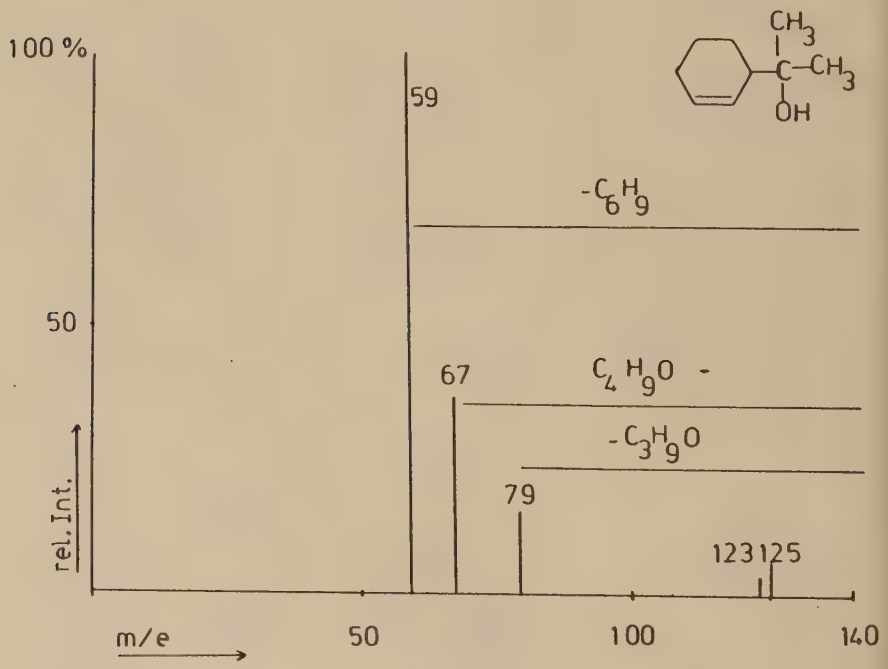
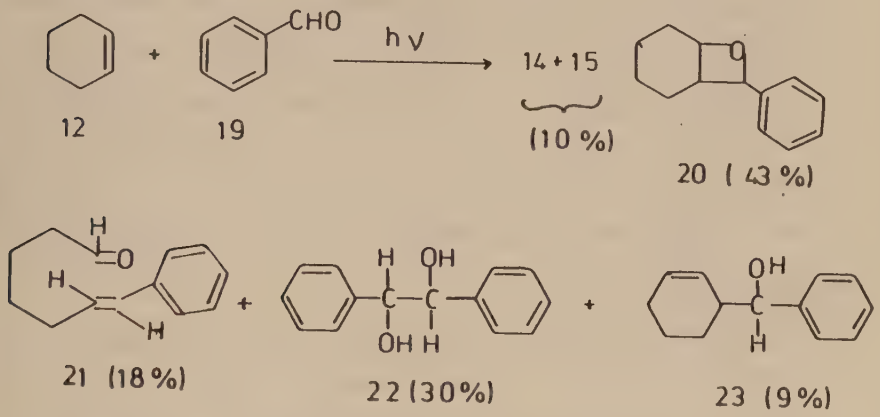


Abb. 7 : Massenspektroskopische Fragmentierung der Verb. 18

IV.3.2. Belichtung von Cyclohexen 12 und Benzaldehyd 19

0,03 Mol Benzaldehyd 19 werden mit ca. 120 ml Cyclohexen vermischt und wie bei IV.3.1. belichtet[15]. Die Photolyse ergab nach 24 Stunden die in folgendem Schema dargestellten Verbindungen.



1,2-Diphenyl-1,2-dihydroxyethan 22 fällt aus der Reaktionsmischung bei Zusatz von leichtsiedendem Petrolether (30-50°C) in Form von farblosen Kristallen aus (Fp. 135°C , 30%).
Die verbliebenden Verbindungen wurden durch Säulenchromatographie getrennt. Die dimeren Cyclohexen-Derivate 14 und 15 wurden unter IV.3.1.1. beschrieben.

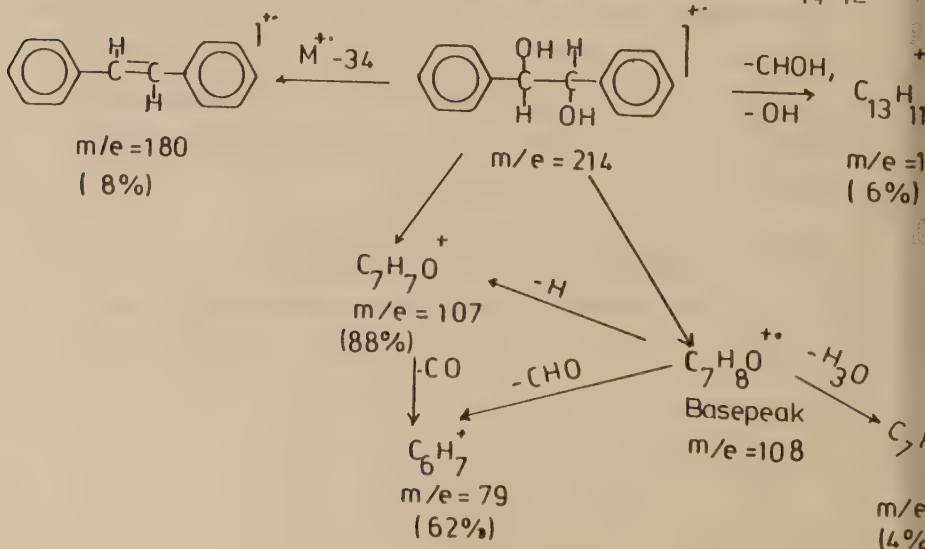
IV.3.2.1. 1,2-Diphenyl-1,2-dihydroxyethan 22

Die mittels Petrolether ausgefallene Verbindung wird aus Chloroform umkristallisiert und spektroskopisch untersucht.

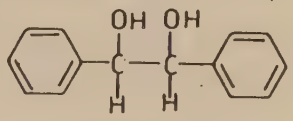
a) IR-Spektrum: Die OH-Valenzschwingung liegt bei 3300 cm^{-1}. Die aromatische CH-Valenzschwingungen erscheinen bei 3030 und die aliphatischen CH-Valenzschwingungen bei 2880 cm^{-1}. Die aromatischen C=C-Valenzschwingungen treten bei 1495 cm^{-1} auf. Außerdem ist ein scharfes Signal bei 755 cm^{-1} für die CH-Deformationsschwingung des monosubstituierten Benzols vorhanden. Das Spektrum ist identisch mit dem einer Authentischen Probe.

b) ^{1}H-NMR-Spektrum : Das Protonenspektrum von 22 zeigt eine H-aromat. Absorption (10H) bei δ = 7,2- 7,39 ppm. Die zwei aliphatischen Protonen absorbieren als Singulett bei δ =4,84 und die zwei OH-Gruppen führen zu einer breiten Absorption bei δ = 2,17 ppm.

c) Massenspektrum von 22:Das FD-Massenspektrum zeigt die Molmasse bei m/e = 214. Im Massenspektrum erscheint dagegen der Molekülpeak nicht. Man mißt die ersten Fragmentierung bei $M^{+\cdot}$- 34 (m/e= 180 ,8%), das entspricht dem Fragment $C_{14}H_{12}^{+\cdot}$.



Die Eliminierung von CH-OH und OH-Gruppen führt zum Fragment $C_{13}H_{11}^{+}$ (m/e = 167 , 6%), und die Eliminierung von $C_2H_6O_2$ zum Fragment $C_{12}H_8^{+\bullet}$ (m/e= 152 , 3%). Der Basepeak erscheint bei m/e = 108 und ist auf das Fragment $C_7H_8O^{+}$ zurückzuführen. Auch das Fragment $C_7H_7O^{+}$ bei m/e = 107 (88%) tritt auf. Aus dem Basepeak erfolgt durch Abbau von H_3O und CHO die Bildung der Fragmente $C_7H_5^{+}$ m/e = 89 (4 %) und $C_6H_7^{+}$ m/e = 79 (62%). Das Phenylkation erscheint bei m/e = 77 (38%).



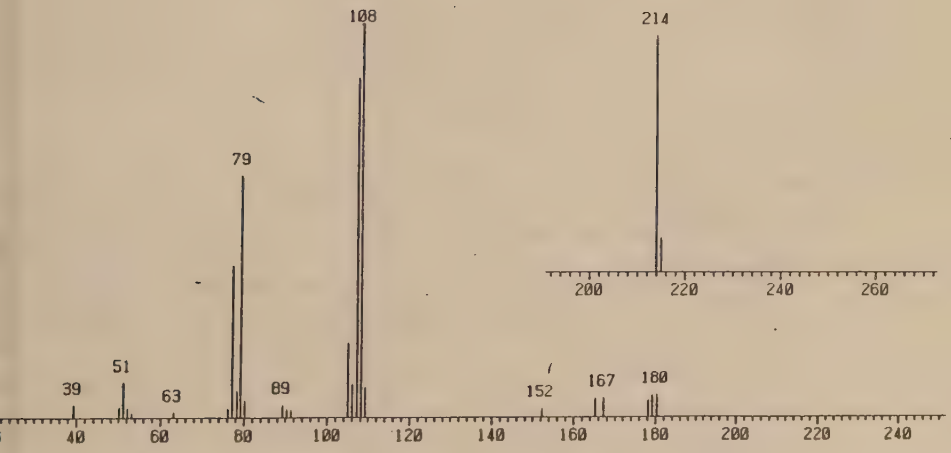


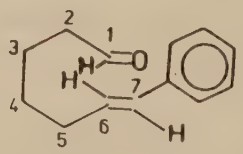
Abb. 8 Massenspektrpskopische Fragmentierung der Verb. 22

IV.3.2.2. 7-Phenyl-6-hepten-1-al 21.

Als nächste Fraktion bei dieser Photolyse erhält man 18% eines farblosen Öls, das als 7-Phenyl-6-hepten-1-al 21 identifiziert wurde.

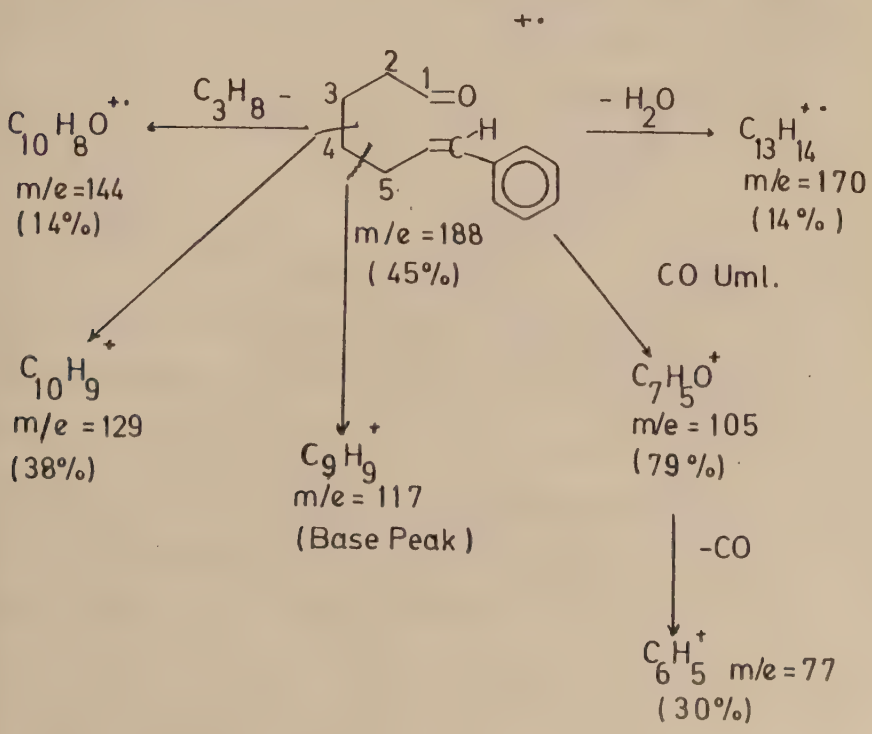
a) IR-Spektrum : Die aromatischen CH-Valenzschwingungen liegen bei 3040 cm^{-1}. Die Valenzschwingungen der CH_2-Gruppen erscheinen als Dublett bei 2900 cm^{-1}. Die C=O-Valenzschwingung absorbiert bei 1730 cm^{-1}. Die C=C-Schwingungen des Benzolrings treten bei 1600 und bei 1490-1460 cm^{-1} auf. Bei 965 cm^{-1} erscheint eine intensive Bande für die Deformationsschwingung des 1,2-disubstituierten trans-Ethylens und bei 730 cm^{-1} die CH-Deformationsschwingung des monosubstituierten Benzols

b) ^{1}H-NMR-Spektrum :



Das Protonenspektrum zeigt ein Multiplett bei δ = 1,57 ppm für die sechs Protonen der C-Atome 3 , 4 und 5. Die Protonen von C-2 absorbieren leicht tieffeldverschoben als Multiplett bei δ = 2,1 – 2,5 ppm. Die olefinischen Protonen geben den AB-Teil eines ABX_2- Musters zwischen δ = 5,9 - 6,5 ppm. Aus dem Tieffeldteil (C-7) kann man die Kopplungskonstante J_{AB} = 15,8 entnehmen. Das spricht eindeutig für die trans-Konfiguration. Das Aldehydproton absorbiert bei δ = 9,78 ppm als Triplett mit einer Kopplungskonstante von 1,8 Hz.

c) Massenspektrum der Verbindung 21 : Der elektronenstoß-induzierte Abbau von 21 zeigt die Molmasse $M^{+\cdot}$ bei m/e= 188 (45%). Durch H_2O-Eliminierung entsteht das Fragment $C_{13}H_{14}^{+\cdot}$ m/e = 170 (9%). Die Abspaltung von C_3H_8 führt zum Fragment $C_{10}H_8O^{+\cdot}$, m/e = 144 (14%). Das Fragment mit der Masse m/e = 129 (38%) ist auf die Bildung von $C_{10}H_9^+$ zurückzuführen. Der Basepeak bei m/e = 117 entsteht durch Eliminierung von C_4H_7O (Spaltung von C-4 —— C-5). Das Fragment $C_7H_5O^+$ m/e = 105 (79%) kann durch eine Carbonylumlagerung erklärt werden. Daraus bildet sich durch Decarbonylierung das Phenylkation m/e = 77 (30%). Das Fragment bei m/e = 91 (51%) ist auf $C_7H_7^+$ zurückzuführen.

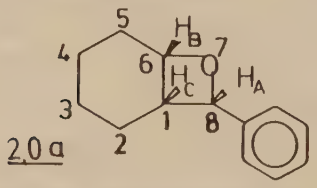


IV.3.2.3. 8-Phenyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octan 20

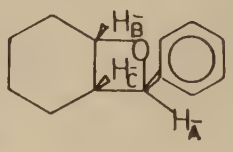
Die nächste Fraktion bei der chromatischen Trennung ergab ein hellgelbes Öl (43%), welches sich bei Zimmertemperatur sehr rasch dunkel verfärbte (thermische Zersetzung). Diese Verbindung konnte auf Grund ihrer spektroskopischen Daten als 8-Phenyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octan 20 identifiziert werden.

a) IR-Spektrum : Die CH-Valenzschwingungen liegen bei 3000 cm^{-1}. Die aliphatische CH_2-Valenzschwingungen erscheinen als eine breite Bande zwischen 2950 und 2850 cm^{-1}. Die aromatische C=C-Schwingungen erscheinen bei 1600 u. 1480 cm^{-1}. Zwei weitere Signale bei 1030 und 980 cm^{-1} sind charakteristisch für den Oxetring.

b) ^{1}H-NMR-Spektrum :



20a



20b

Wie das Protonenspektrum zeigt , liegt die Verbindung als cis/trans-Isomerengemisch vor : Verhältnis 20a : 20b = 4:1. Die aliphatischen Protonen an C-2 , 3 , 4 und 5 absorbieren als Multiplett zwischen δ= 1,01 und 1,91 ppm. Die aromatischen Protonen absorbieren bei δ= 7,21 - 7,51 ppm ebenfalls als Multiplett. Die Protonen H_A und $H_{\bar{A}}$ erscheinen als zwei Dubletts bei δ= 5,90 und 5,43 ppm mit ^3J = 6,1 bzw. 5,9 Hz.

Die Protonen H_B und $H_{\overline{B}}$, die ebenfalls in Nachbarschaft zum Sauerstoff liegen, absorbieren als Multipletts bei etwas höherem Feld, nämlich bei δ= 5,03 und 4,31 ppm. Die restlichen Protonen H_C und $H_{\overline{C}}$ erscheinen ebenfalls als Multipletts bei rund 3,0 ppm.

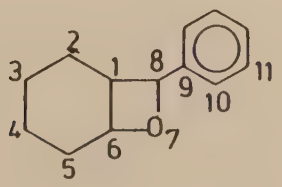
c) ^{13}C-NMR-Spektrum von 20

Hier erwartet man 11 Signale für jedes Isomer. Da das cis-Isomere 20a im Überschuß entsteht (4 : 1) können seine Signale eindeutig zugeordent werden.

Tabelle 3 zeigt die ^{13}C-Absorptionen der Verbindung 20a.

C-Atom	Absorption bei δ= .... ppm
1	37,2
2 ,3 , 4 ,5	19,9/ 21,0/ 21,2/ 28,8
6	75,7
8	81,4
9	139,9
10 , 11 , 12	125,0 / 127,7 / 128,4

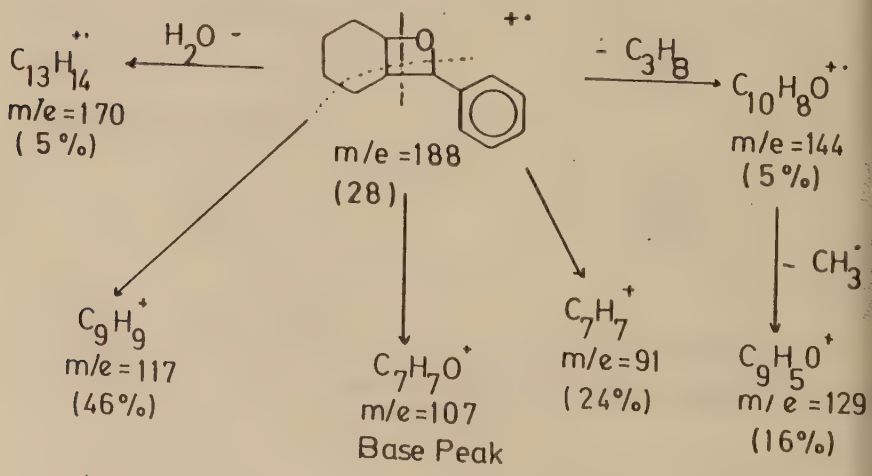
Tabelle 3 : ^{13}C-NMR-Absorptionen der Verbindung 21 in $CDCl_3$



21

d) Massenspektrum von 20 :

Der elektronenstoßinduzierte Abbau von 20 ($M^{+\cdot}$ bei m/e = 188 28%) wird durch Wasser-Eliminierung zum Fragment $C_{13}H_{14}^{+\cdot}$ mit m/e = 170 (5%) eingeleitet. Alternativ tritt durch Abspaltung von C_3H_8 das Fragment $C_{10}H_8O^{+\cdot}$ (m/e = 144 , 5%) auf. Außerdem beobachtet man $M^{+\cdot} - C_4H_{11}$ ($C_9H_5O^{+\cdot}$, m/e = 129 ,16
Das Fragment bei m/e = 117(46%) entspricht dem Ion $C_9H_9^+$.
Der Basepeak erscheint bei m/e = 107 und ist auf $C_7H_7O^+$ zurückzuführen. Auch $C_7H_7^+$ (m/e = 91 , 24%) tritt auf.
Der Vergleich der Massenspektren von 20 und 21 legt die leichte Ringöffnung 20 ⟶ 21 nahe.



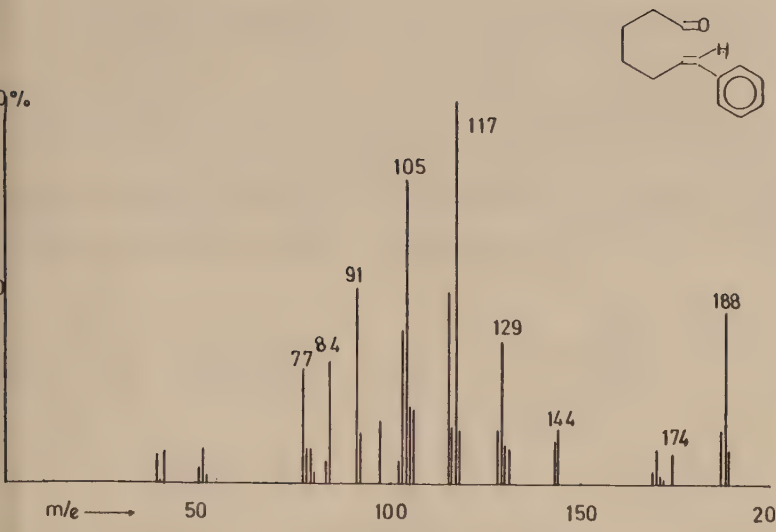


Abbildung 9 Massenspektroskopische Fragmentierung von 21

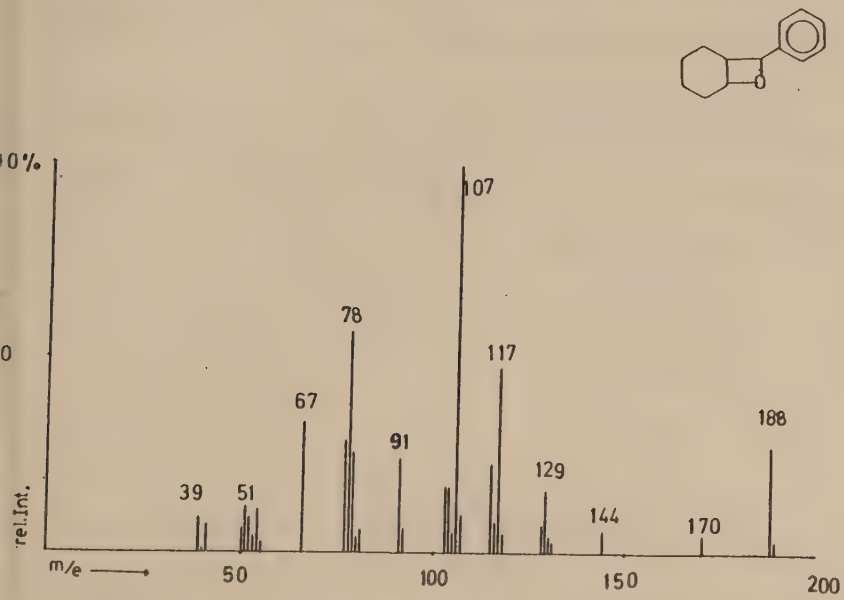
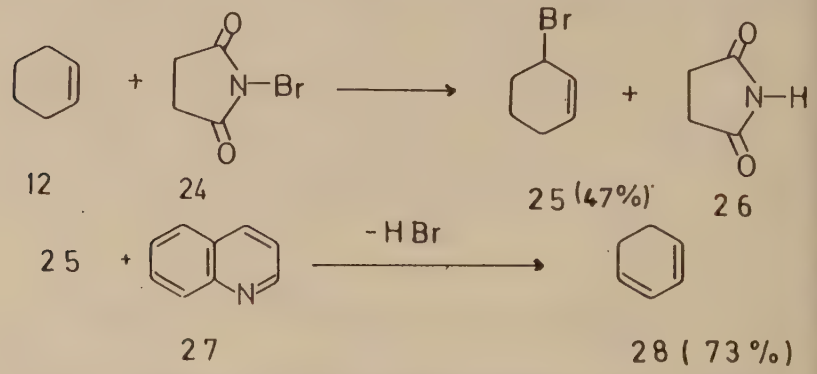


Abbildung 10 Massenspektroskopische Fragmentierung von 20.

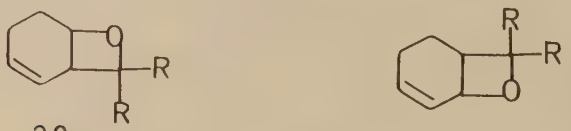
IV.4.1. Darstellung von 1,3-Cyclohexadien [16] 28

0,1 Mol Cyclohexen 12 wird mit 0,1 Mol N-Bromsuccinimid 24 im Allylstellung zum 3-Bromcyclohexen-1 25 bromiert.
Das entstandene 3-Bromcyclohexen-1 25 läßt sich mit Chinolin 27 zu 1,3-Cyclohexadien in 73%iger Ausbeute dehydrobromieren.



IV.4.2. Aspekte zur Paterno-Büchi-Reaktion von 1,3-Cyclohexadien mit Aldehyden bzw. Ketonen:

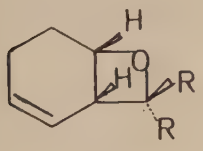
a) Regioselektivität : Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten für die Cycloaddition. Der Sauerstoff kann an der ursprünglichen 1-Position oder an der 2-Position des Diens angreifen (Verbindungen 29 bzw. 30



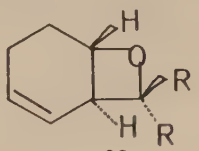
29 30

Ein Literaturvergleich [17,18] und die aufgenommenen Protonenspektren beweisen die Struktur 29. Demnach verläuft die Photolyse regiospezifisch.

B) Stereoselektivität: Zunächst sei auf die Anellierung von Sechsring und Vierring eingegangen. Es bestehen zwei Möglichkeiten : entweder stehen die Brückenkopf-Wasserstoffatome cis 29a oder trans 29c zueinander. Die trans-Stellung 29c wäre sehr gespannt. Wie die Protonenspektren zeigen, erhält man selektiv die cis Anellierung.

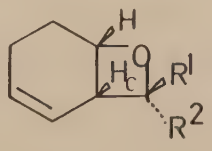


29a

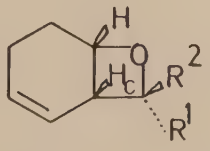


29c

Ein weiteres stereochemisches Problem ist die Lage der Reste R^1 und R^2 ($R^1 \neq R^2$). R^1 kann in Bezug auf das Proton H_c cis oder trans stehen. Für R^1= H und R^2= C_6H_5 bzw. C_2H_5 beobachtet man, daß der Wasserstoff bevorzugt die cis-Stellung einnimmt. So ist z.B. das cis/trans-Verhältnis für R^2= C_6H_5 fast 4:1 , während es für R^2= C_2H_5 2:1 ist, wie man hier sieht, werden also beide Isomeren gebildet. Die Photolyse ist also nur mässig stereoselektiv.



29a



29b

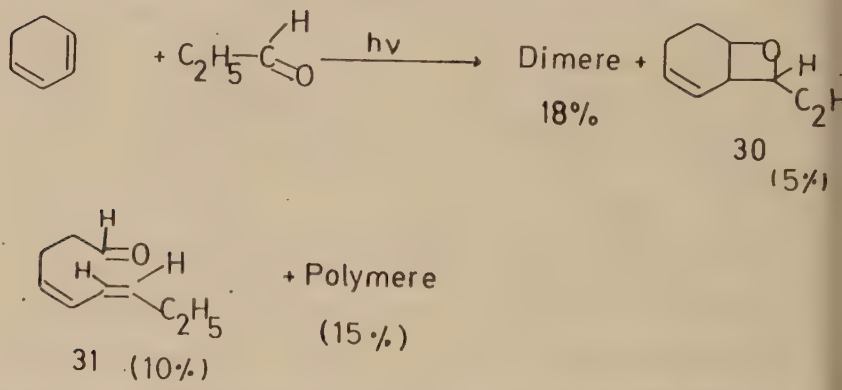
R^1= H

R^2 = C_2H_5 29a : 29b = 2 : 1

= C_6H_5 29a : 29b = 4 : 1

IV.4.3. Belichtung von 1,3-Cyclohexadien 28 mit Propionaldehyd [17,18] 31.

Die Belichtung erfolgte im Gegensatz zu andern hier beschriebenen Belichtungen mit Corex-Filter ($\lambda \geq 260$ nm). Die Ausbeuten sind relativ niedrig.



IV.4.3.1. Cyclohexadien-Dimere.

Als erste Fraktion bei der chromatischen Auftrennung der Photolyseprodukte erhält man 18% eine Mischung verschiedener Cyclohexadien-Dimeren. Die Bezeichnung Dimere soll dabei eine Wasserstoffabstraktion nicht ausschließen.

a) IR-Spektrum : Im IR-Spektrum findet man CH- und CH_2-Valenzschwingungen bei 3100 und 2900 cm^{-1}. Die CH_2-Deformationsschwingungen erscheinen bei 1430 cm^{-1}.

b) ^{1}HNMR-Spektrum : Im Protonenspektrum treten mehere Multipletts im aliphatischen Bereich zwischen δ = 1,50 und 2,36 ppm auf. Die olefinischen Protonen absorbieren als Multipletts mit den Schwerpunkten bei 5,77 und 5,04 ppm. Aus dem Intensitätsverhältnis gesättigte zu ungesetättigte Wasserstoffe

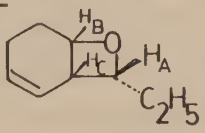
läßt sich auf die Anwesenheit folgender Verbindungen schließen : $C_6H_8 \longrightarrow C_6H_7\text{-}C_6H_7$, $C_6H_7\text{-}C_6H_9$ ... usw.

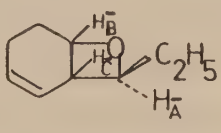
IV.4.3.2. 8-Ethyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octen-2 30

Als zweite Fraktion erhält man bei dieser Photolyse 5% eines farblosen Öls , das beim Stehen alsbald über gelb in rot übergeht. Diese Verbindung wird auf Grund ihrer spektroskopischen Daten als 8-Ethyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octen 30 identifiziert.

a) IR-Spektrum : Im IR-Spektrum erscheinen die CH- und CH_2-Valenzschwingungen bei 3000 und 2980 cm^{-1}. Die C=C-Valenzschwingungen liegen bei 1660 cm^{-1} und bei 970 cm^{-1} treten die C-O-Valenzschwingungen der Oxet-Gruppe auf. Die CH-Deformationschwingung des monosustituierten Benzols erscheinen bei 745 cm^{-1}.

b) ^{1}H-NMR-Spektrum :



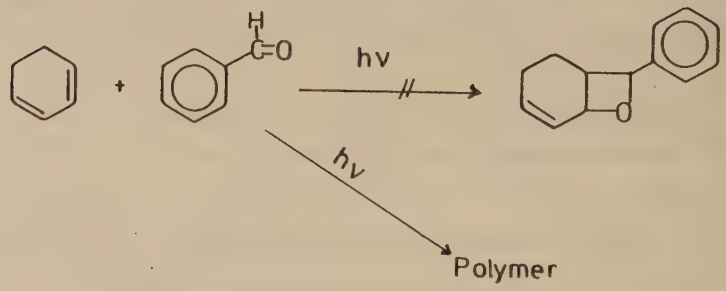


30a 30b

Die beiden Isomeren (cis/trans) treten nebeneinander im Verhältnis a : b = 2 : 1 auf. Das Proton H_A erscheint als Dublett von Tripletts bei δ = 5,01 ppm und das Proton $H_{\bar{A}}$ hochfeldverschoben bei δ = 3,79 ppm . Die Protonen H_B und $H_{\bar{B}}$ absorbieren ebenfalls als Dublett von Tripletts bei δ = 3,66 ppm. Die Vierring-Protonen H_C und $H_{\bar{C}}$ absorbieren mit den übrigen aliphatischen Protonen als Multiplett zwischen δ = 1,5 und 2,4 ppm.

Die Methylgruppen erscheinen jeweils als Triplett bei δ = 1,33 und 1,25 ppm, Intensitätsverhältnis 2 : 1. Die olefinischen Protonen absorbieren als Multiplett bei δ = 5,6- 6,0 ppm.

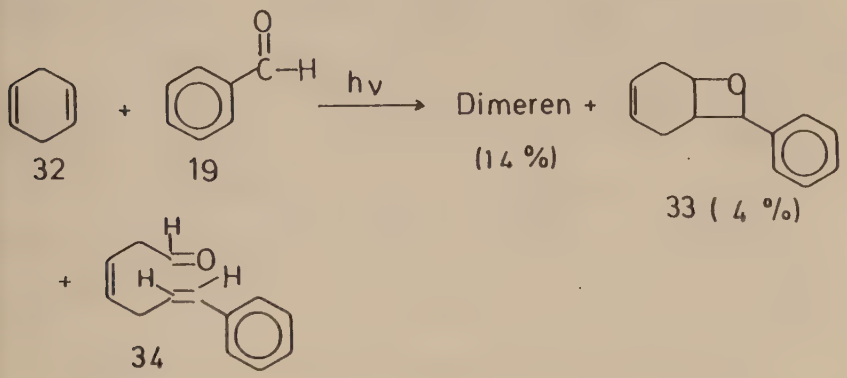
IV.4.4.1. Belichtung von 1,3-Cyclohexadien 28 und Benzaldehyd 19 .



Bei dieser Photolyse entstanden trotz wiederholter Versuche mit verschiedenen Filtern (Corex und Pyrex-Filter) und verschiedenen Molverhältnissen nicht die gewünschten Oxetane oder ihre offenen Isomeren. Ich konnte nur Cyclohexadien-Dimere und einen farblosen bis hellgelben Niederschlag (Fp. 77°) isolieren ,der verschiedene Peaks im Massenspektrum bei m/e Werten oberhalb von 800 ergab.

IV.5. Belichtung von 1,4-Cyclohexadien 32 und Benzaldehyd 19.

0,02 Mol 1,4-Cyclohexadien 32 werden mit 0,02 Mol Benzaldehyd 19 vermischt, und in ca. 120 ml Acetonitril 2 Stunden unter Stickstoffspülung mit Corex-Filter ($\lambda \geq 260$ nm) belichtet. Bei der Trennung erhält man folgende Produkte :



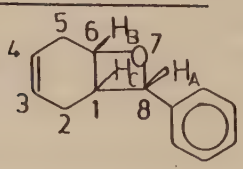
32 19 34

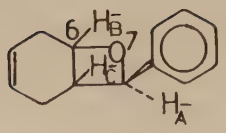
IV.5.1. Bei der chromatographischen Trennung erhält man wiederum eine Mischung verschiedener Dimerer von Cyclohexadien (14%) .Vgl. IV.4.3.1.

IV.5.2. Als zweite Fraktion erhält man in 4%iger Ausbeute ein hellgelbes Öl, das sich beim Stehen sehr rasch dunkel färbt. Es wird als 8-Phenyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octen-3 33 charakterisiert.

IV.5.1.1. Spektroskopische charakterisierung der Verbindung 33

a) ^{1}HNMR-Spektrum :





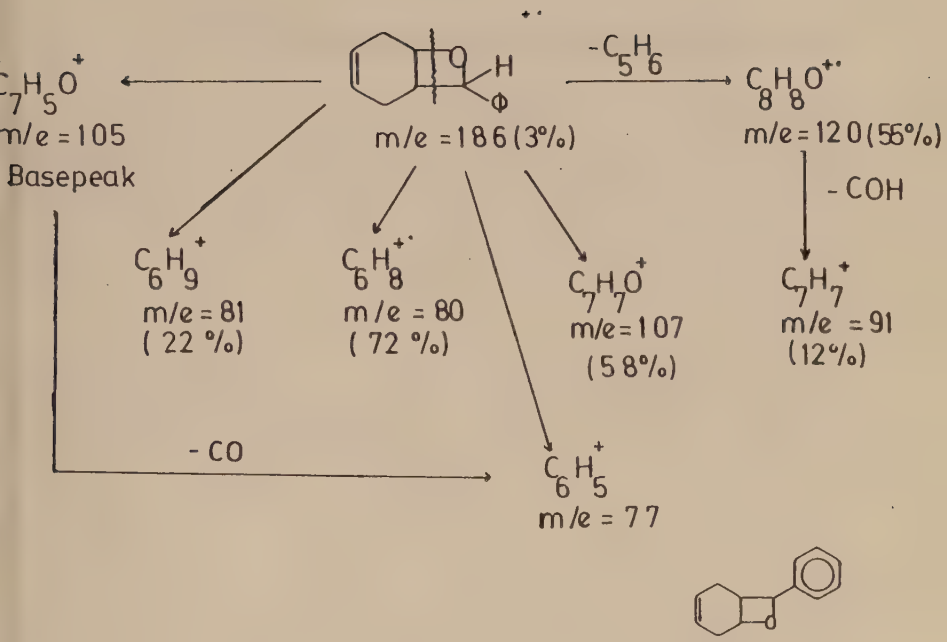
33a 33b a:b = 3:1

Wie aus dem Protonen-Spektrum ersichtlich ist, entstehen die cis-trans- Isomeren im Verhältniß 3 : 1.

Das Proton H_A absorbiert als Dublett bei δ= 5,88 ppm. Das Proton H_B absorbiert bei δ = 5,19 als Multiplett. Die Protonen $H_{\overline{A}}$ und $H_{\overline{B}}$ erscheinen bei δ = 5,46 und 5,09 ppm als Dublett bzw. Multiplett und das Proton H_C absorbiert ebenfalls als Multiplett bei 3,0 ppm. Die Methylen-Gruppen am C-2 und C-5 absorbieren zwischen δ = 3,3 und 2,0 ppm. Die olifinischen Protonen absorbieren bei δ = 6,38 ppm. Schließlich findet man die aromatischen Protonen bei δ=7,3ppm.

b) Das Massenspektrum von 33.

Der elektronenstoß-induzierte Abbau von 33 zeigt die Molmasse $M^{+\bullet}$ bei m/e = 186 (3%). Die Eliminierung von C_6H_5- ($M^{+\bullet}$-66) führt zum Fragment $C_8H_8O^{+\bullet}$ (m/e= 120 , 55%). Das Fragment mit der Masse m/e= 107 (58%) ist auf die Bildung von $C_7H_7O^+$ zurückzuführen. Der Basepeak bei m/e = 105 ist durch die Bildung des Benzoylkations $C_7H_5O^+$ zu erklären. Die Fragmente mit den Molmassen m/e = 91 (12%) , 80 (72) , 81 (22%) und 77 (81%) entsprechen $C_7H_7^+$, $C_6H_8^{+\bullet}$, $C_6H_9^+$ und $C_6H_5^+$.



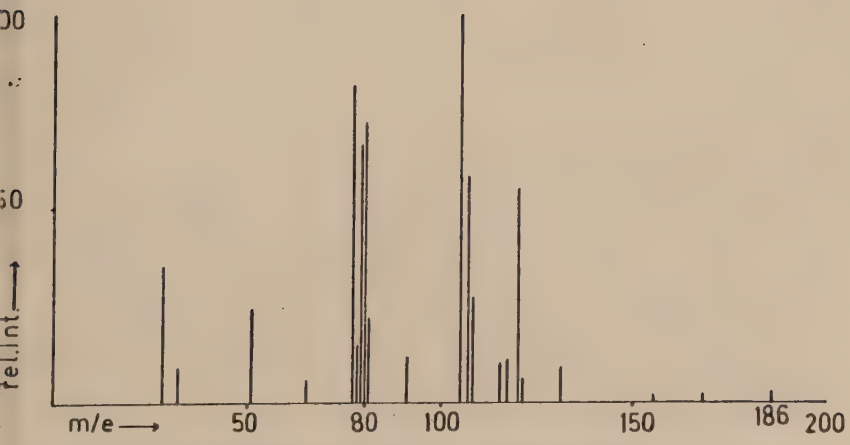
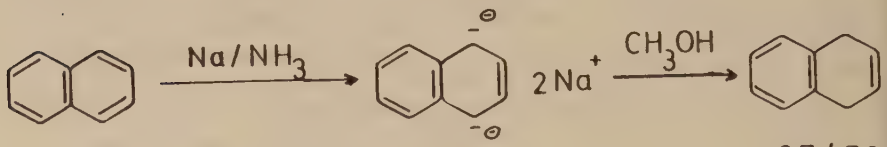


Abb. 11 Massenspektroskopische Fragmentierung der Verb. 33

IV.6. Darstellung von 1,4-Dihydronaphthalin[19] 37

Die Reduktion von Naphthalin 35 mittels Natrium erfolgt in absolutem Ether/flüssigem Ammoniak. Die gebildete Natriumverbindung 36 wird mit Methanol zum 1,4-Dihydronaphthalin 37 zersetzt. 37 bildet ein Öl, das unter 15° C in farblose Kristalle übergeht.



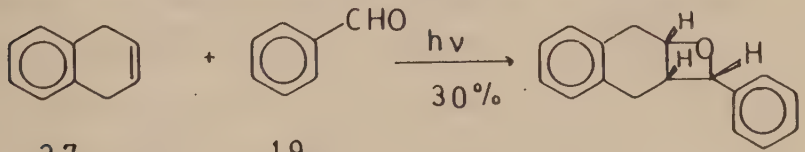
35 36 37 (73 %

a) IR-Spektrum : Im IR-Spektrum findet man die CH- und CH_2-Valenzschwingungen bei 3030 , 2840 und 2820 cm^{-1}. Die C=C-Valenzschwingungen erscheinen bei 1600 cm^{-1}. Eine aufgespaltene Absorption bei 1430 , 1460 cm^{-1} geht auf die CH_2-Deformationsschwingungen zurück. Schließlich erscheint eine breite Bande bei 750 cm^{-1} , die für 1,2-disubstituierte Benzole charakteristisch ist.

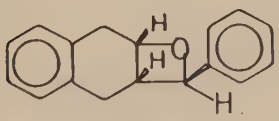
b) ^{1}H-NMR-Spektrum : Im Protonenspektrum sieht man ein Singulett bei δ = 3,30 ppm für die zwei Methylengruppen (4H). Die olefinischen Protonen absorbieren ebenfalls als Singulett bei δ = 5,80 ppm und die aromatischen Protonen als Multiplett mit dem Schwerpunkt bei δ = 7,3 ppm.

IV.6.1. Belichtung von 1,4-Dihydronaphthalin 37 und Benzaldehyd 19

Die Belichtung erfolgt analog zum Verfahren bei IV.4.1. mit Pyrex-Filter in Acetonitril als Lösungsmittel.
Bei der Trennung erhält man 39% unverändertes Dihydronaphthalin neben Naphthalin. Als Hauptumsetzungsprodukt(30%) entsteht ein hellgelbes Öl, das auf Grund seiner spektroskopischen Daten als 8-Phenyl-7-oxa-benzo[c]bicyclo[4.2.0]-3-octen 38 identifiziert wird.
Das offene Isomere konnte hier nicht beobachtet werden.



37 19 38a



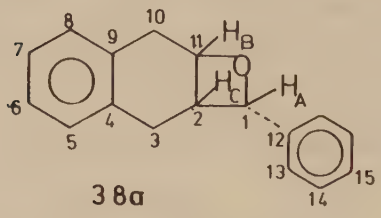
(30%)

38b

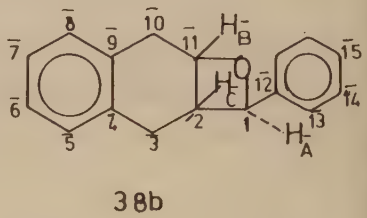
IV.6.2. Spektroskopische Charakterisierung von 8-Phenyl-7-oxa-benzo[c]bicyclo[4.2.0.]-3-octen 38

IV.6.2.1. IR-Spektrum: Im IR-Spektrum sind die CH- und CH_2-Valenzschwingungen bei 3040 und 2840 cm^{-1} aufzufinden. Für die CH_2-Deformationsschwingungen erscheint ein Dublett bei 1485 und 1440 cm^{-1}. Charakteristisch für den Oxetanring sind die Frequenzen bei 1040 , 1025 und 980 cm^{-1}.

IV.6.2.2. ^{1}H-NMR-Spektrum : Im Protonenspektrum von 38 erkennt man , daß zwei Isomere etwa im Verhältnis 1 : 1 vorliegen. Die jeweils 9 aromatischen Protonen von 38a und 38b absorbieren als Multiplett bei δ = 7,0 bis 7,5 ppm. Die Protonen H_A und $H_{\overline{A}}$ erscheinen als zwei Dubletts bei δ = 5,97 und 4,89 ppm mit den Kopplungskonstanten 8 bzw. 6 Hz. Die



38a



38b

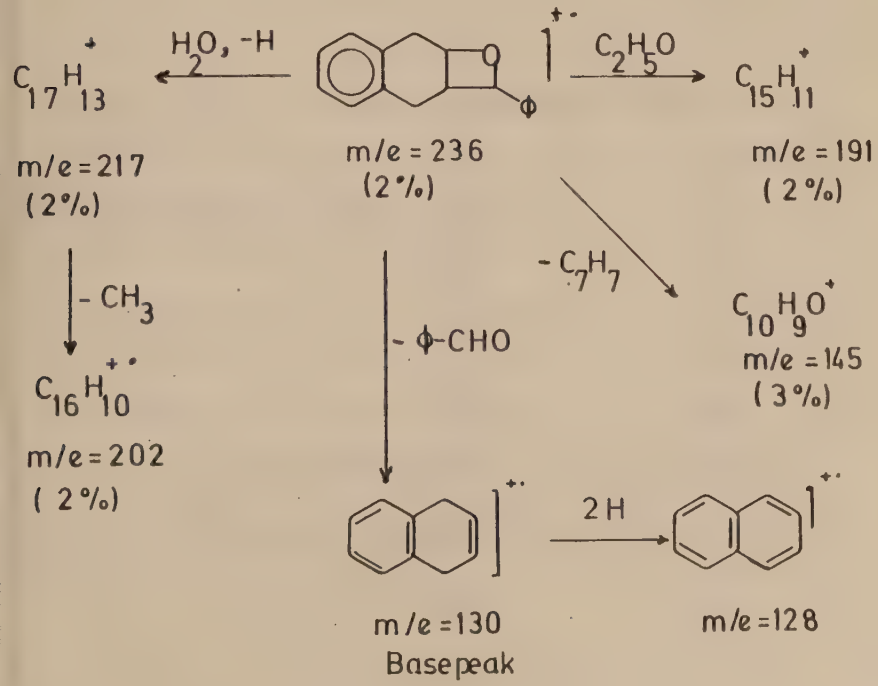
Protonen H_B und $H_{\overline{B}}$ absorbieren als je zwei Dubletts von Tripletts zwischen δ= 5,31 und 5,48 ppm. Die Protonen H_C und $H_{\overline{C}}$ überlagern sich mit den Protonen an C-3 und C-10 im Bereich zwischen δ = 2,2 und 3,4 ppm.

IV.6.2.3. ^{13}C-NMR-Spektrum : Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 38 a,b erwartet man 30 Signale. Die ohnehin schwierige Zuordung wird noch durch die thermische Labilität der Verbindung erschwert. Die Kohlenstoffatome C-1 , C-11 sowie C-$\overline{1}$ und C-$\overline{11}$ absorbieren bei δ= 78,4 , 78,9 , 79,0 und 82,1 ppm. Die C-Atome 2 , $\overline{2}$, 3 , $\overline{3}$ und 10 , $\overline{10}$ absorbieren im Bereich von δ = 30 bis 48,2 ppm ; die quartären C-Atome 4 , $\overline{4}$, 9 , $\overline{9}$ und 12 , $\overline{12}$ liegen im Tieffeldteil zwischen δ = 136 und 145 ppm und die wasserstofftragenden aromatischen C-Kerne 5 , $\overline{5}$, 6 , $\overline{6}$,

7, $\overline{7}$, 8 , $\overline{8}$, 13 , $\overline{13}$, 14 , $\overline{14}$ und 15 , $\overline{15}$ absorbieren zwischen δ = 125,8 und 130,4 ppm.

IV.6.2.4. Das Massenspektrum von 38.

Das Massenspektrum von 38 zeigt den Molekülpeak $M^{+\cdot}$ bei m/e = 236 (2%) , durch Eliminierung von H_2O/H entsteht das Fragment $C_{17}H_{13}^{+}$ m/e = 217 (2%). Der weitere Abbau durch CH_3-Abspaltung führt zum Fragment $C_{16}H_{10}^{+\cdot}$ mit m/e = 202 (2%). Vom Molekülpeak aus erfolgt durch Eliminierung von C_2H_5O ($M^{+\cdot}$-45) die Bildung des Fragments $C_{15}H_{11}^{+}$ (m/e = 191 ,2%). Die Eliminierung von C_7H_7 ($M^{+\cdot}$-91) führt zum Fragment $C_{10}H_9O^{+}$ (m/e = 145 , 3%). Der Basepeak erscheint bei m/e = 130 und ist auf die Bildung von



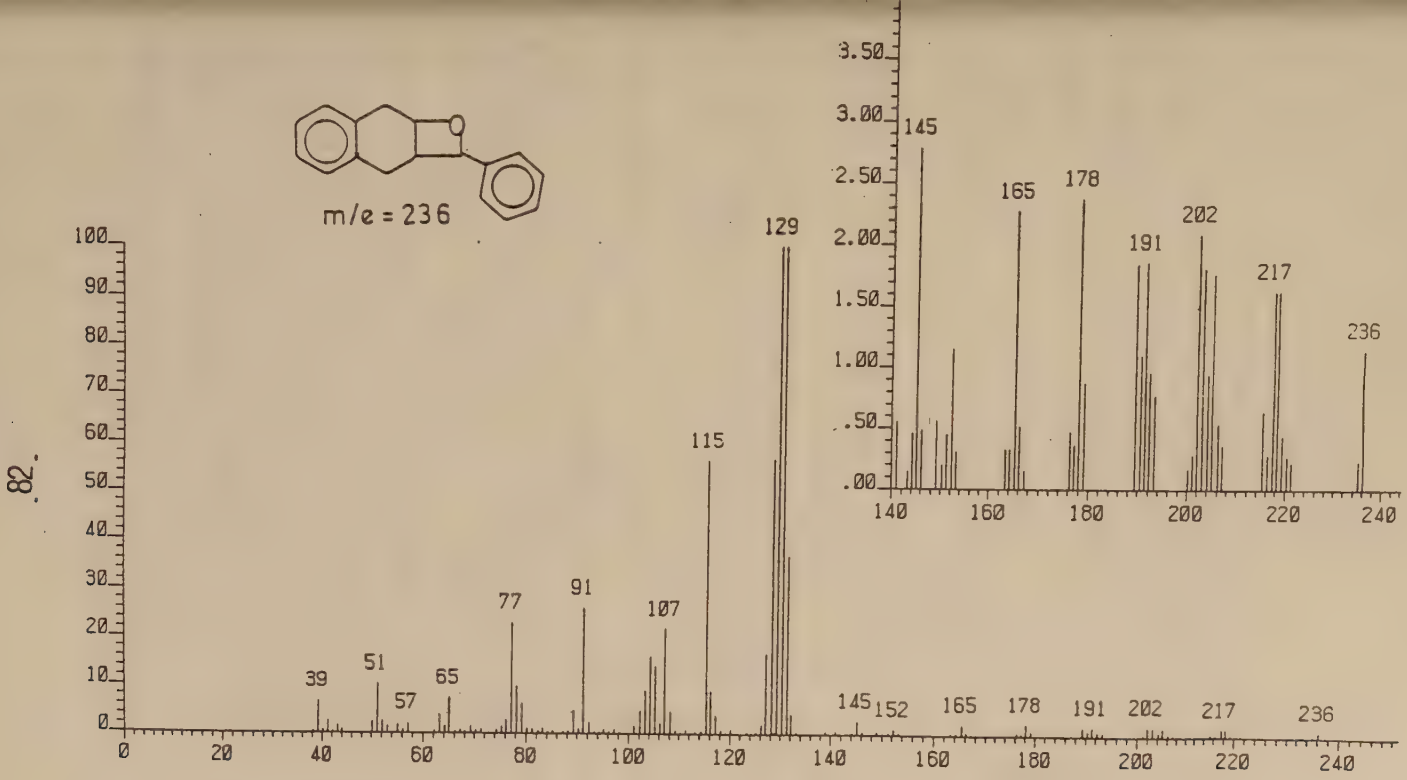
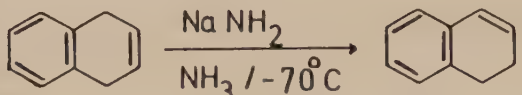


Abb. 12 Massenspektroskopische Fragmentierung der Verbindung 38

Dihydronaphthalin durch Eliminierung von Benzaldehyd zurückzuführen ($M^{+\bullet}$ - 106). Auch das Naphthalinkation bei m/e= 128 (92%) ist vertreten. Durch den weiteren Abbau von CH_3 entsteht aus $C_{10}H_{10}^{+\bullet}$ das Fragment $C_9H_7^+$ (m/e= 115 , 63%).

IV.6.3. Darstellung von 1,2-Dihydronaphthalin 39 durch Umlagerung von 1,4-Dihydronaphthalin[19]



37 39(95%)

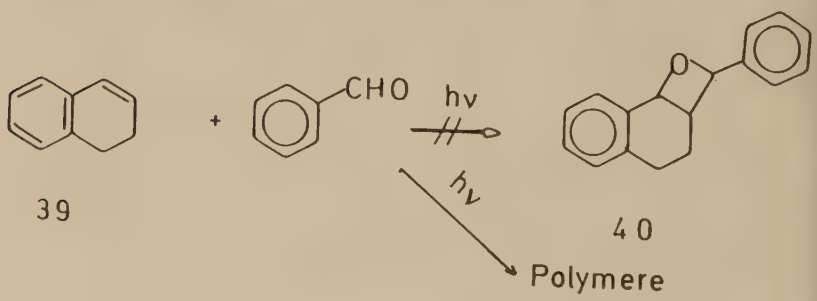
Das 1,2-Dihydronaphthalin 39 erhält man bei der Umsetzung von 1,4-Dihydronaphthalin 37 mit katalitischen Mengen von Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei - 70°C.

a) IR-Spektrum : Im IR-Spektrum treten die CH- bzw. CH_2-Valenzschwingungen bei 3030 , 2940 , 2880 und 2830 cm^{-1}. Die C=C-Valenzschwingungen erscheinen bei 1485 cm^{-1}. Starke Absorptionen findet man außerdem bei 775 und 740 vm^{-1}.

b) ^{1}H-NMR-Spektrum: Im Protonenspektrum sieht man zwei Multipletts bei δ = 2,4 und 2,6 ppm für die zwei Methylen-Gruppen an C-1 und 2 (4H). Die olefinischen Protonen am C-3, und 4 absorbieren ebenfalls als zwei Multipletts mit den Schwerpunkten bei δ = 6,1 und 6,3 ppm. Schließlich treten die aromatischen Protonen als Multiplett bei δ= 7,30 ppm auf.

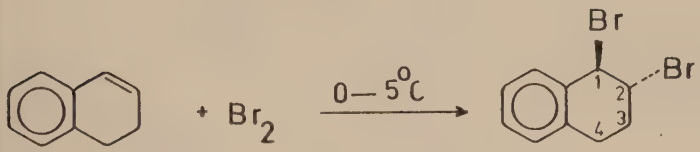
IV.6.3.1. Belichtung von 1,2-Dihydronaphthalin 39 mit Benzaldehyd 19

Ziel dieser Belichtung war die Bildung des angular kondensierten Systems 40. Trotz wiederholter Photolysen mit verschiedenen Filtern und verschiedenen Molverhältnissen konnte das gewünschte Oxetan 40 nicht erhalten werden. Es waren nur Polymere zu Isolieren.



IV.6.4. Darstellung von trans-1,2-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin[20] 41

Die Bromaddition an 1,2-Dihydronaphthalin 39 erfolgt glatt unter Eiskühlung. Das gebildete Produkt (76%) wird durch Umkristallisation gereinigt.

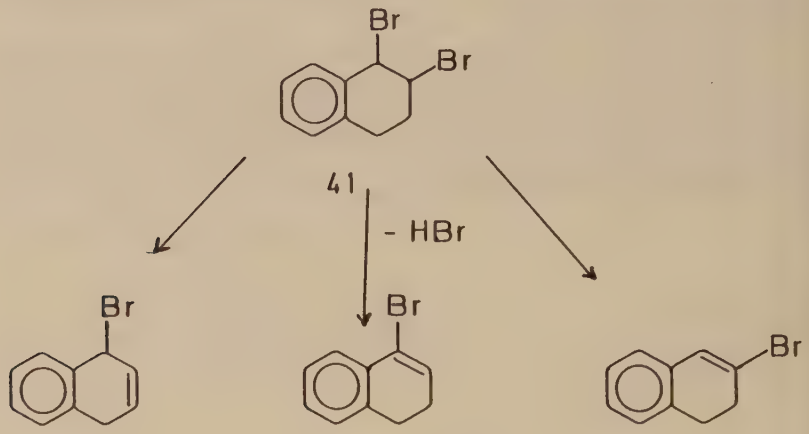


39 41 (76 %)

a) IR-Spektrum : Im IR-Spektrum sieht man außer den CH- bzw. CH_2-Valenzschwingungen bei 2860 cm^{-1}, noch die aromatische C=C-Valenzschwingungen bei 1490 cm^{-1} . Die CH-Beugeschwingung des 1,2-disubstituierten Benzols erscheint bei 770 cm^{-1}. Die C-Br-Schwingung liegt bei 680 cm^{-1}.

b) ^{1}H-NMR-Spektrum : Die aromatischen Protonen liefern ein Multiplett zwischen δ = 7,3 und 7,5 ppm. Das aliphatische Proton am C-1 erscheint als Multiplett bei δ = 5,34 ppm und das Proton am C-2 absorbiert ebenfalls als Multiplett bei δ = 4,97 ppm. Die Methylen-Gruppen von C-3 und C-4 ergeben zwei weitere Multipletts im Bereich δ = 3,30 bis 2,95 sowie bei δ = 2,70 bis 2,20 ppm.

IV.6.5. Bromwasserstoff-Eliminierung aus trans-1,2-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin[21]



42 43 (55%) 44

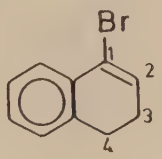
Theoretisch kann die Eliminierung von HBr aus 41 zu den drei möglichen Strukturen 42 , 43 und 44 führen. Diese Reaktion wurde zum ersten Mal 1921 von Straus und Rohrbacher [22] durchgeführt. Die Autoren gaben ohne nähere Begründung die Struktur 43 an. H. Weidlich[23] schreibt derselben Verbindung die Struktur 44 zu. Die endgültige Strukturaufklärung gelang A.G.M. Willems[21] im Jahre 1965.

Danach handelt es sich in Wirklichkeit um die Verbindung 43 Das 1-Brom-3,4-dihydronaphthalin 43 ist ein farbloses Öl , das nach kurzer Zeit rötlich wird (Bromwasserstoff-Eliminierung

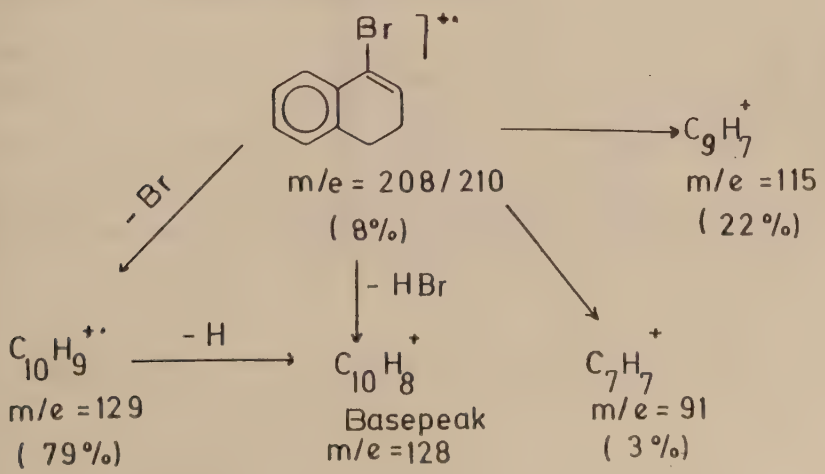
IV.6.5.1. Spektroskopische Charakterisierung von 43

IV.6.5.1.1. IR-Spektrum : Im IR-Spektrum erscheinen die CH- und CH_2-Valenzschwingungen bei 3030 und 2980 cm^{-1}. Die aromatischen C=C-Ringschwingungen absorbieren bei 1610 cm^{-1}. Bei 760 cm^{-1} sind die CH-Beugeschwingungen des 1,2-disubstituierten Benzolgerüsts zu sehen.

IV.6.5.1.2. ^{1}H-NMR-Spektrum : Die aromatischen Protonen liefern ein Multiplett zwischen δ = 7,20 und 7,80 ppm (4H). Das Proton am C-2 erscheint als Triplett bei δ = 6,45 ppm (J = 4,8 Hz). Die CH_2-Protonen absorbieren als zwei Multipletts bei δ = 2,2 - 2,5 und 2,6- 3,15 ppm.



IV.6.5.1.3. Massenspektrum von 43



Der elektronenstoßinduzierte Abbau von 43 mit der Molmasse $M^{+\bullet}$ bei m/e = 208/210 (8%) und dem Brommuster , wird eingeleitet durch Brom-Eliminierung zum Fragment $C_{10}H_9^{+\bullet}$ bei m/e = 129 (79%). Der Basepeak erscheint bei m/e = 128 und wird durch HBr-Eliminierung bewirkt. Das Fragment bei m/e = 115 (22%) ist auf die Bildung von $C_9H_7^+$ zurückzuführen. Als weitere Bruchstücke findet man $C_7H_7^+$ bei m/e = 91 (3%) , $C_6H_5^+$ (m/e = 77 ,11%) , $C_5H_4^{+\bullet}$ (m/e = 64 , 20%) , $C_4H_9^+$ (m/e = 57 , 16%) und $C_4H_3^+$ (m/e = 51 , 22%) .

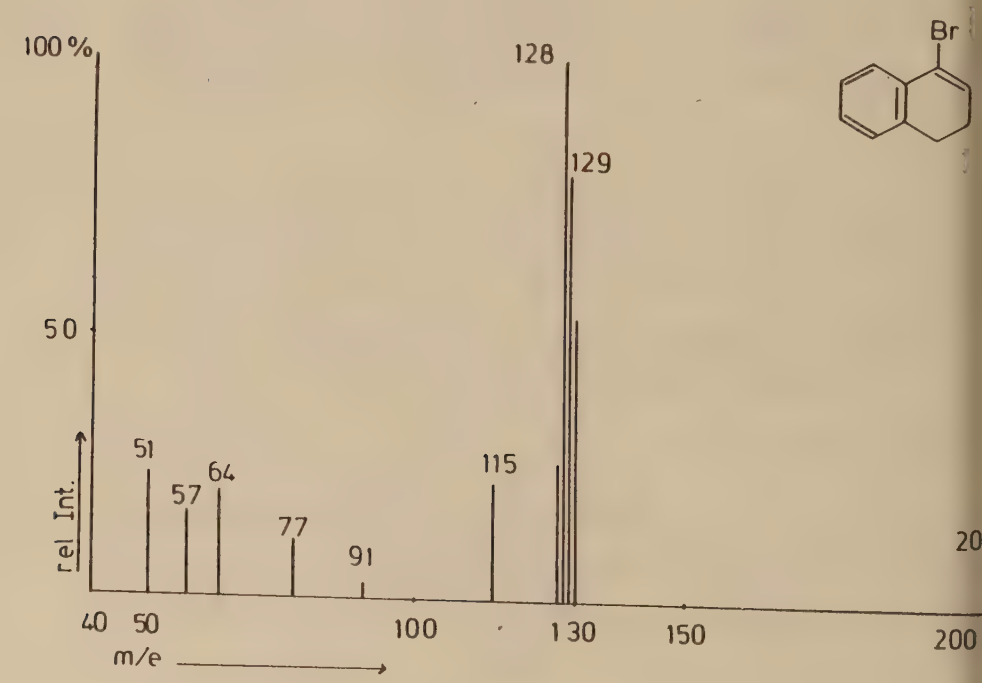
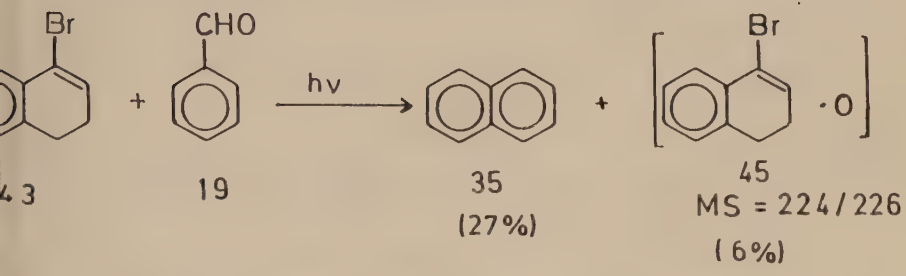


Abb.13 : Massenspektroskopische Fragmentierung der Verb. 43

IV.6.5.2. Photolyse von 1-Brom-3,4-dihydronaphthalin 43 mit Benzaldehyd 19



43 19 35 (27%) 45 MS = 224/226 (6%)

1-Brom-3,4-dihydronaphthalin 43 wird unter Stickstoffspülung mit Benzaldehyd 19 , 7 Stunden belichtet (Pyrex-Filter). Die Prüfung der gebildeten Produkte ergab zwei neue Verbindungen. Gleichzeitig ist eine HBr-Entwicklung festzustellen.

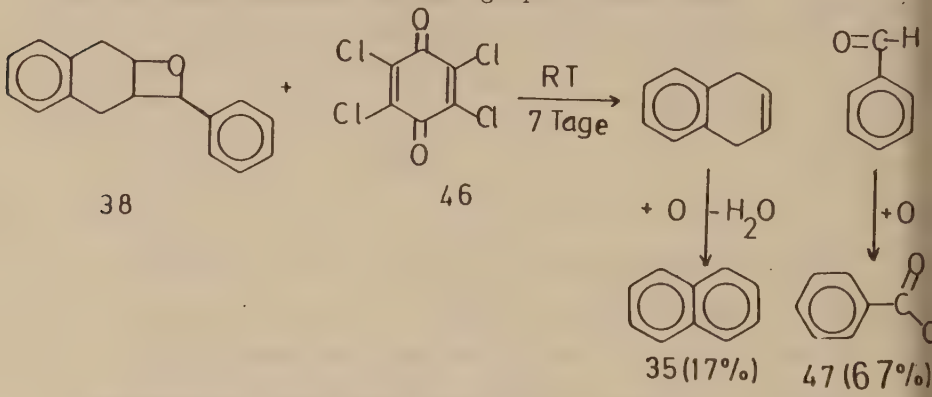
Die erste Verbindung ist , wie aus den Protonen- und IR-Spektren zu ersehen , Naphthalin 35 (27%).

Das zweite Produkt ist ein gelbes Öl (6%) , dessen Massen-Spektrum die Molmasse bei m/e = 224/226 zeigt. Da das Monobromid 43 die Molmasse von 208/210 zeigt , muß man annehmen , daß hier eine Photo-Oxidation stattgefunden hat.
Eine eingehende Strukturuntersuchung wurde nicht durchgeführt.

IV.6.6 Oxidation von 8-Phenyl-7-oxa-benzo c bicyclo-4.2.0 -3-octen 38 mit Chloranil[24] 46

38 wird in abs. Benzol gelöst und mit einer gesättigten benzolischen Lösung von Chloranil 46 eine Woche bei Raumtemperatur gerührt.

Bei der anschließenden Chromatographie erhält man:

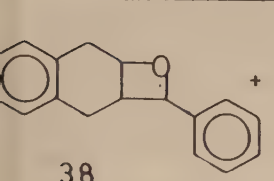


38 46

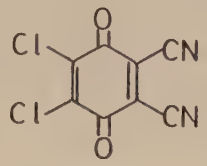
1. Naphthalin = 31%, durch Protonen- und IR-Spektren identifiziert.
2. Unverbrauchtes Chloranil
3. Benzaldehyd 6mg = 13%, durch ^{1}H-NMR- und IR-Spektren identifiziert.
4. Unverändertes Ausgangsprodukt 38 (9%)
5. Benzoesäure 35mg = 67%
6. Polymere

Wie daraus ersichtlich ist, wird bei der Oxidation mit Chloranil das Molekül gespalten zu Benzaldehyd und Dihydronaphthalin, die teilweise zu Benzoesäure und Naphthalin oxidiert werden.

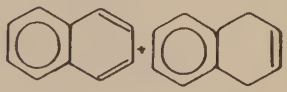
IV.6.7. Oxidation von 8-Phenyl-7-oxabenzo c bicyco 4,2,0 - 3-octen 38 mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon 48



38

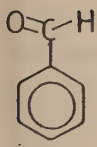


48



35 37

(27 %)



19
(1 %)

\+ 49
MS = 256
(5 %)

50 (45 %)
MS = 234

Eine Lösung von 38 wurde mit einer gesättigten Lösung von 48 in Benzol bei Raumtemperatur ca. 24 Stunden gerührt.

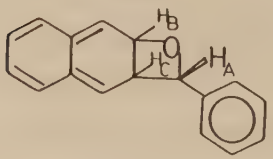
Die Trennung des Produktgemisches ergab:

1. Naphthalin und 1,4-Dihydronaphthalin, die durch ^{1}H-NMR-Spektren identifiziert wurden.
2. Benzaldehyd = 1%
3. Ein gelbes Öl (5%) mit der Molekülmasse 256. Diese Masse entspricht genau der doppelten Naphthalinmasse.
4. Ein hellgelbes Öl 50 (45%) mit der Molekülmasse 234. Die Masse 234 spricht für eine Dehydrierung von 38.

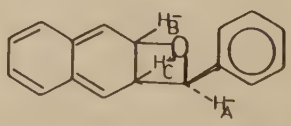
Die Frequenzen bei 3010 und 2880 cm^{-1} im IR-Spektrum sind CH- und CH_2-Valenzschwingungen zuzuordnen. Die Bande bei 1590cm^{-1} geht auf die aromatische C=C-Valenzschwingung zurück. Weitere Banden findet man bei 1490, 1450, 910 und 755 cm^{-1}.

Der elektronenstoßinduzierte Abbau von 50 zeigt den Molekülpeak $M^{+\cdot}$ bei m/e = 234 (3%). Durch Eliminierung einer OH-Gruppe entsteht das Fragment $C_{17}H_{13}^{+}$ (m/e = 217 , 1%). Daneben tritt die Eliminierung von H_2O/H auf (m/e = 215 , 3%). Die Eliminierung von CH_4O führt zum Fragment $C_{16}H_{10}^{+\cdot}$ bei m/e = 202 (2%) und die Abspaltung von C_2H_5 zum Fragment $C_{15}H_9^{+}$ mit der Masse m/e = 189 (1%). Der Basepeak erscheint bei m/e = 130 und ist der Bildung von Dihydronaphthalin $C_{10}H_{10}^{+\cdot}$ zuzuschreiben. Daneben treten die Fragmente mit den m/e Werten 129 (66%) , 128 (38%) , 115 (32% , 105 (11%) , 91 (15%) und 84 (30%) auf.

Das Protonenspektrum zeigt im Vierringbereich ganz ähnliche Signale wie die Ausgangsverbindung 38, nämlich zwei Dubletts bei δ = 5,91 (J= 7,6Hz) und 4,85 (J= 5,6Hz) und ein Multiplett bei δ = 5,38 ppm. Daraus erkennt man, daß das Stereoisomerengemisch von 38 im Prinzip erhalten geblieben ist , und die Vierringprotonen $H_A/ H_{\overline{A}}$, $H_B/ H_{\overline{B}}$ und $H_C/ H_{\overline{C}}$ bei der Dehydrierung nicht abgespalten worden sind. Als Strukturvorschlag kann man daher die folgende Konstitution diskutieren.



50a

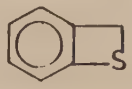


50b

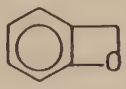
Damit im Einklang steht die extreme Empfindlichkeit des Systems.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese der benzokondensierten Vierring-Heterocyclen Benzothiet 1 und Benzoxet 2.

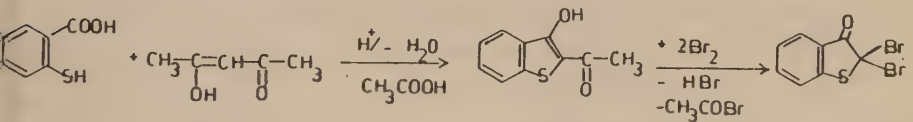


1

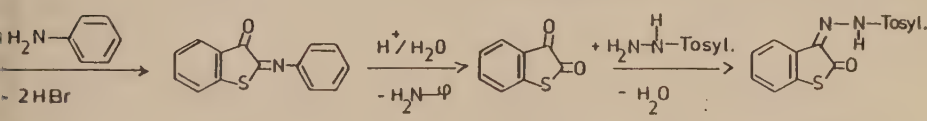


2

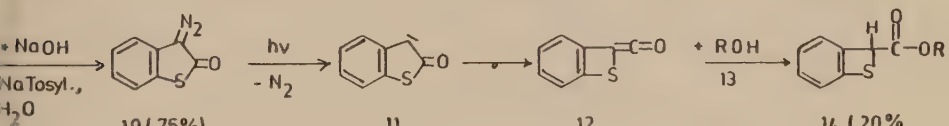
Benzothiet-System : Das nachfolgende Schema gibt einen Überblick über den eingeschlagenen Reaktionsweg, auf dem die Synthese von 2-tert.-Butoxycarbonyl-benzothiet 14 gelungen ist.



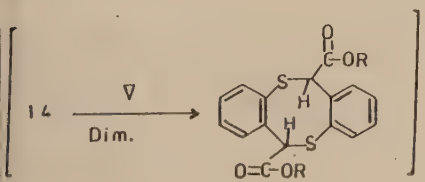
3 4 5 (90%) 6 (60%)



7 (54%) 8 (51%) 9 (78%)



10 (75%) 11 12 14 (20%)

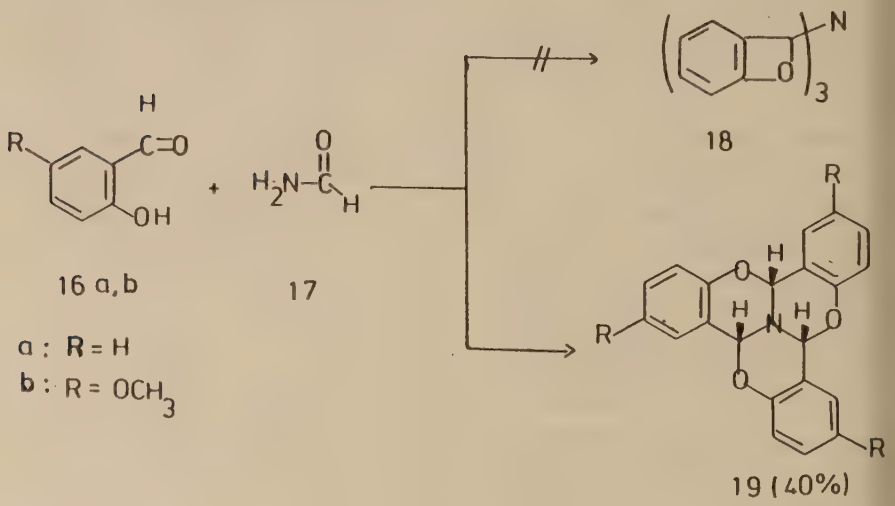


15 (5%)

R = $C(CH_3)_3$

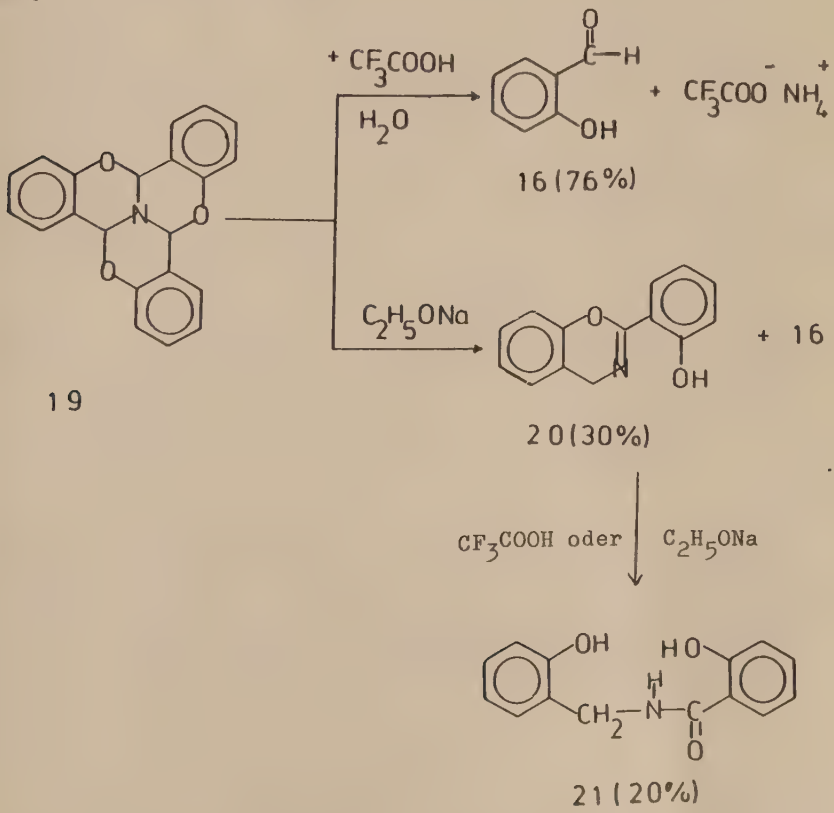
Der entscheidende Schritt ist die photochemische Umsetzung des 3-Diazo-2-oxo-benzo b thiophen 10 in tert.-Butanol 13. Nach Eliminierung von Stickstoff entsteht über das intermediäre Carben 10 unter Ringverengung (Wolff-Umlagerung) das Benzothiet-Derivat 12 , das mit dem Solvens zum stabilen 2-tert.-Butoxycarbonylbenzothiet 14 abreagiert. Als zweites Produkt läßt sich eine dimere Verbindung isolieren , die auf Grund der analytischen und spektroskopischen Daten als 6,12-Di-tert.-Butoxycarbonyl-6H,12H-dibenzo[b,f][1,5]-dithiocin 15 identifiziert werden kann.

Benzoxet-System : Ausgehend von Salicylaldehyd 16 und Formamid 17 haben P. Mastagli und Mitarbeiter das Benzoxet 18 beschrieben. In der vorliegenden Dissertation wird gezeigt, das es sich dabei in Wirklichkeit um 5aH.10aH.15aH-Tribenzo-[b,f,j][1,4,7]-trioxa[9b]azaphenalen 19 handelt.

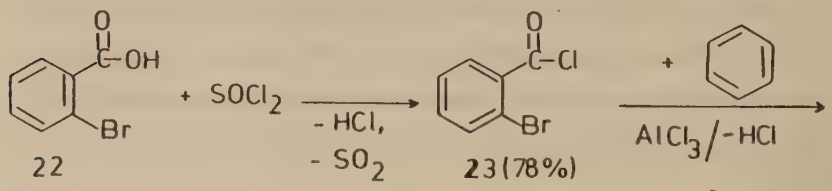


Die Anellierung der Ringe führt zu einer cis-Stellung der H-Atome an den Brückenköpfen .

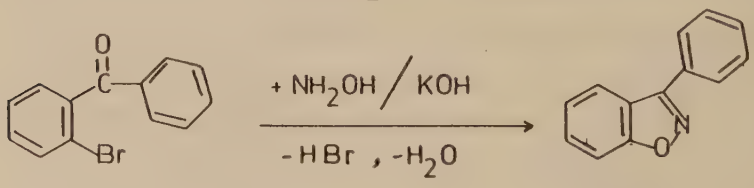
Die Verwendung von 5-Methoxysalicylaldehyd 16b ergibt eine analoge Reaktion. Die Charakterisierung von 19 stützt sich neben den spektroskopischen Befunden auf chemische Abbaureaktionen. Der Abbau mit Trifluoressigsäure liefert neben Ammoniumtrifluoracetat 78% Salicylaldehyd. Die alkalische Abbaureaktion mit Natriumethylat führt dagegen zunächst zu 2(o-Hydroxyphenyl)-4H-1,3-benzoxazin 20 , das mit Säuren oder Basen in N-(o-Hydroxybenzyl)-salicylsäureamid 21 übergeht.



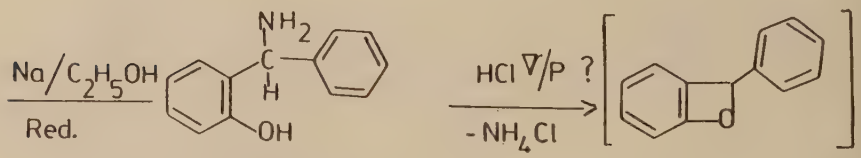
In der Literatur sind noch eine Vielzahl weiterer angeblicher Benzoxete beschrieben. In Wirklichkeit liegen jedoch stets andere Konstitutionen vor. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies noch an einem System bewiesen , das auf P. Cohn zurückgeht. Die Nachvollziehung der folgenden Synthesesequenz bestätigte alle Stufen bis auf die letzte.



22 23 (78%)

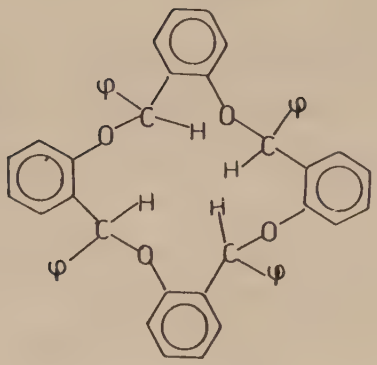


24 (68%) 25 (81%)



26 (68%) 27 (82%)

Bei 27 handelt es sich nicht um ein Monomer sondern es entstehen verschiedene lineare Oligomere, deren Kettenenden mit H- und OH- abgesättigt sind, und ein cyclisches, tetrameres System, für das ich die Struktur 28 vorschlage.

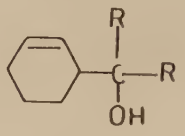


28

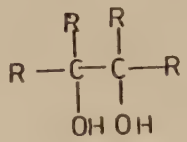
Grundgedanke für einen neuen Syntheseversuch des Benzoxet-systems war die Herstellung hydrierter Benzoxet-Vorstufen durch photochemische Umsetzung von Cyclohexen-Derivaten mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen. Bei dieser sogenannten Paterno-Büchi-Reaktion entstehen 7-Oxabicyclo[4.2.0]octane. Die nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die Variation der Ausgangskomponenten und die erhaltenen Bicyclen.

Carbonylkomp.	Olefinkomp.	7-Oxabicyclo[4.2.0]octan	Ausb.%
Aceton	Cyclohexen	8,8-Dimethyl....	10
Benzaldehyd	Cyclohexen	8-Phenyl.....	43
Propionaldehyd	1,3-Cyclohexa-dien	8-Ethyl..... 2-octen	4
Propionaldehyd	1,4-Cyclohexa-dien	8-Ethyl..... 3-octen	5
Benzaldehyd	1,3-Cyclohexa-dien	---------	---
Benzaldehyd	1,4-Cyclohexa-dien	8-Phenyl..... 3-octen	4
Benzaldehyd	1,4-Dihydrona-phthalin	8-Phenyl-7-oxabenzo[c]bi-cyclo[4.2.0]-3-octen	30
Benzaldehyd	1,3-Dihydrona-phthalin	----------	--
Benzaldehyd	1-Brom-3,4-di-hydronaphthalin	----------	--

Die Photoreaktion wird durch $n\pi^*$-Anregung der Carbonylkomponente initiiert. Als weitere Produkte (oft Hauptprodukte) erhielt man daher durch Photoreduktion Alkohole 29 bzw. Glykole 30.

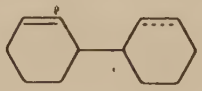


29

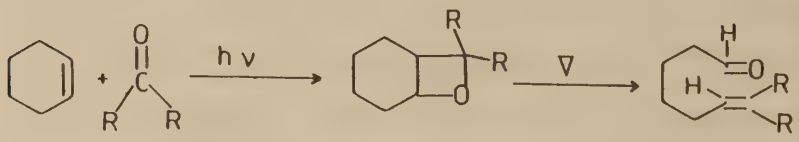


30

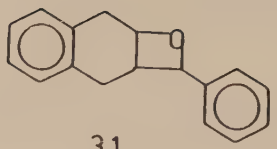
Ein Energie-Transfer auf die Olefinkomponente und / oder radikalische H-Abstraktionen führen zur "Olefindimerisierung."



Als weitere Schwierigkeit stellte sich heraus , daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen 7-Oxabicyclo[4.2.0]octane leicht eine Vierringöffnung erleiden , die als Metathese aufzufassen ist.



Am Beispiel des erhaltenen 8-Phenyl-7-oxabenzo[c]bicyclo-[4.2.0]-3-octen 31 wurde die Dehydrierung mit Chloranil bzw. 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon versucht.



31

Unter schonenden Bedingungen werden entweder nur zwei anstelle von vier H-Atomen abgespalten oder es tritt bereits eine Spaltung des Vierrings ein. Das Oxidationsmedium führt dann zu Naphthalin und Benzoesäure.

Abschließend läßt sich feststellen, daß es mit dem hier beschriebene Verfahren zum ersten Mal gelang, Benzothiete herzustellen, daß alle bis dato in der Literatur beschriebenen Benzoxete in Wirklichkeit eine andere Konstitution besitzen, und daß das neu zur Benzoxetsynthese eingesetzte Konzept aus Paterno-Büchi-Reaktion und Dehydrierung infolge der Labilität der bicyclischen Zwischenstufe nicht zum Erfolg führt.

VI. Experimenteller Teil

VI.1 Allgemeines

Die IR-Spektren wurden in reiner Phase, als KBr-Preßlinge oder in CCl_4 als Lösungsmittel an einem Perkin-Elmer-Spektrometer 21 gemessen.

Die ^{1}HNMR-Spektren wurden am Gerät EM-360 der Firma Varian, die PFT-^{1}HNMR-Spektren an den Geräten WH 90 , WP 80 und HFX 90 der Firma Bruker gegen TMS als internem Standard aufgenommen.

Die PFT-^{13}C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP 80 und HFX 90 der Firma Bruker gemessen. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels ($CDCl_3$) diente als Locksignal. Als interner Standard wurde $CDCl_3$ mit 76,999 ppm verwendet.

Die Massenspektren wurden an den Geräten MS 9 der Firma AEI und MAT 711A der Firma Varian aufgenommen (direkter Einlaß, 70 eV Ionisierungsenergie).

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen durchgeführt.

Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Für die Aufnahme und Diskussion der PFT-^{1}HNMR- und PFT-^{13}C-NMR-Spektren bin ich meinen Kollegen U. Plücken, H.Petersen und H. Kolshorn zu großem Dank verpflichtet.

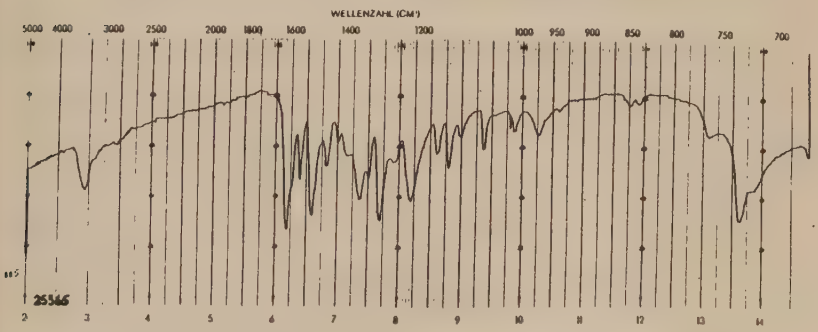
Bei H. Bartholomä und R. Müller bedanke ich mich für die Aufnahme der Massenspektren.

Zu Teil II

1. Darstellung von 2-Acetyl-3-hydroxy-benzothiophen [2] 3

10g (0,06 Mol) o-Mercaptobenzoesäure 1 werden mit 9,75g(0,12 Mol) Acetylaceton 2 vermischt und mit 150 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Anschließend wird zwei Stunden auf 60°C erwärmt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, gießt man auf ca. 300g Eis und saugt den Niederschlag ab. Durch Wasserdampfdestillation wird 3 vorgereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute an 2-Acetyl-3-hydroxy-benzothiophen 3 beträgt 11g = 90% d. Th. Fp. 78°C.

Analyse in % :					
	Gef.	C 62,66	H 4,15	S 16,83	O 16,36
	Ber.	C 62,50	H 4,18	S 16,66	O 16,66



IR-Spektrum (KBr) von 3

2. Darstellung von 2,2-Dibrom-3-oxobenzothiophen[3] 4

8,3 (0,05 Mol) Brom, gelöst in 10 ml Eisessig, werden zu einer mit Wasser gekühlten Lösung von 5g (0,025Mol) 2-Acetyl-3-hydroxy-benzothiophen 3 in 40 ml Eisessig innerhalb einer Stunde zugetropft.

Der entstandene Festkörper wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol unter Zusatz von Petrolether (60-90) umkristallisiert.

Ausbeute: 4,8g = 60% d. Th.

3. Darstellung von Thionaphthenchinon-2-anilid[3] 5

5g 2,2-Dibrom-3-oxo-thiophen 4 werden unter Umschütteln in eine Lösung von 5g Anilin, gelöst in 50ml Ethanol, eingetragen. Beim Erhitzen auf 50°C löst sich das Dibromid vollständig auf. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu rotbraunen Kristallen, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Aus Alkohol umkristallisiert schmelzen sie bei 150-151°C.

Ausbeute: 2,1g = 55% d. Th.

4. Darstellung von 2,3-Dioxo-benzothiophen[3] 6

2g Thionaphthenchinon-2-anilid 5 werden portionsweise zu 16ml verdünnter Schwefelsäure (1:1 Vol) zugegeben, wobei sofortige Lösung von 5 auftritt. Danach rührt man ca. 15min und erwärmt anschließend auf 60°C. Die Farbe ändert sich von rotbraun nach braun, es fällt ein Niederschlag aus. Diesen saugt man nach Zugabe von ca. 5g Eis ab, und wäscht nach. Den ausgefallenen Niederschlag löst man in 10ml heißem Wasser unter Zugabe von 3 Plätzchen Natriumhydroxid auf, filtriert ab und gibt das Filtrat auf Eis. In der Kälte fügt man ca. 4ml Eisessig hinzu bis die Lösung schwach sauer ist (pH = 5,5). Nach nochmaliger Filtration wird das Thionaphthenchinon durch Salzsäure in völlig reinem Zustand in Form gelber Nadeln abgeschieden.

Die Ausbeute beträgt 0,7g = 51% d. Th., Fp.: 123 - 126°C.

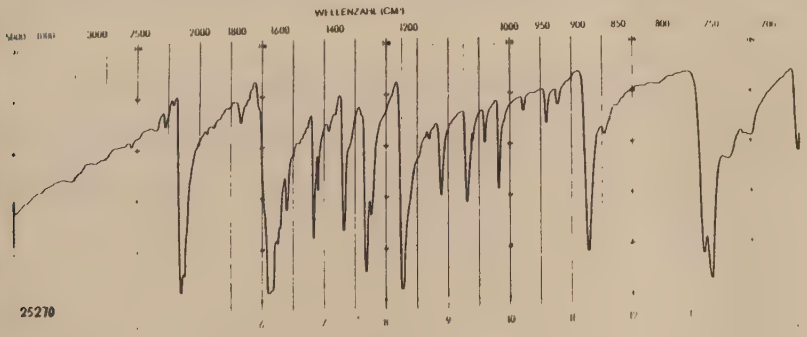
5. Darstellung von Thionaphthenchinon-3-tosylhydrazon[4] 7

Eine Lösung von 0,7g Thionaphthenchinon 6 wird in 10ml Methanol zum Sieden erhitzt und 0,8g p-Tosylhydrazin zugegeben. Die rasch klar werdende Lösung wird abgesaugt und 7 kristallisiert sofort danach aus.
Ausbeute 1,18g = 78% d. Th. Fp.: 176°C.

6. Darstellung von 3-Diazo-2-oxo-benzo[b]thiophen[3] 8

1g Tosylhydrazon 7 wird in 50ml Methylenchlorid gelöst, danach überschichtet man mit 35ml Wasser und gibt eine Lösung von 0,35g Natronlauge in 5ml Wasser zu. Man rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Schicht nochmals mit wenig Methylenchlorid ausgeschüttelt und nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Kaliumcarbonat wird das Lösungsmittel bis auf ca. 5ml abdestilliert. Die hochkonzentrierte warme Lösung wird mit überschüssigem Petrolether (60-90) versetzt und weiter eingeengt. Beim Abkühlen fallen orangebraune Nadeln aus. Die Umkristallisation erfolgt aus Ethanol.
Ausbeute 0,4g = 75% d. Th. Fp.: 68°C.

IR-Spektrum von 3-Diazo-2-oxo-benzo[b]thiophen 8

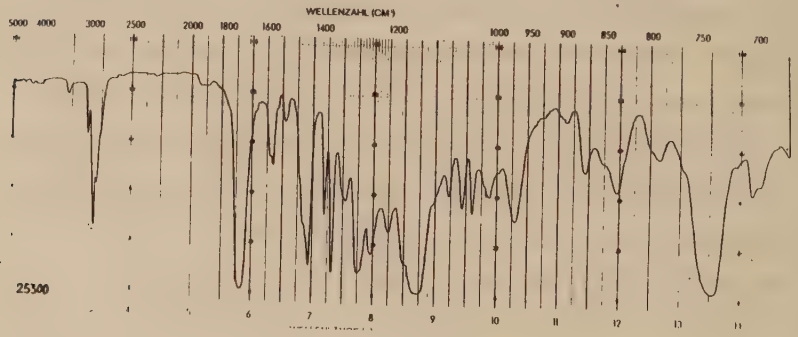


7. Photolyse von 3-Diazo-2-oxo-benzo[b]thiophen 8 und tert.-Butanol.

400 mg 3-Diazo-2-oxo-benzo[b]thiophen 8 werden in 100 ml tert.-Butanol gelöst und mit einer Quecksilbermitteldrucklampe 30 min. belichtet. Bei der Belichtung ist darauf zu achten, daß der Inhalt des Reaktionsgefäßes nicht erstarrt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und auf einer Kieselgelsäule (ca. 70g) mit absolutem Benzol chromatographiert.
Als erste Fraktion erhält man 95 mg (19% d. Th.) 2-tert.-Butoxycarbonyl-benzothiet 11 als Öl.

Analyse in % Gef. : C 64,30 H 5,97 S 15,73 O 14,00
Ber. : C 64,87 H 6,30 S 14,41 O 14,42

IR-Spektrum von 2-tert.-Butoxycarbonyl-benzothiet 11 .



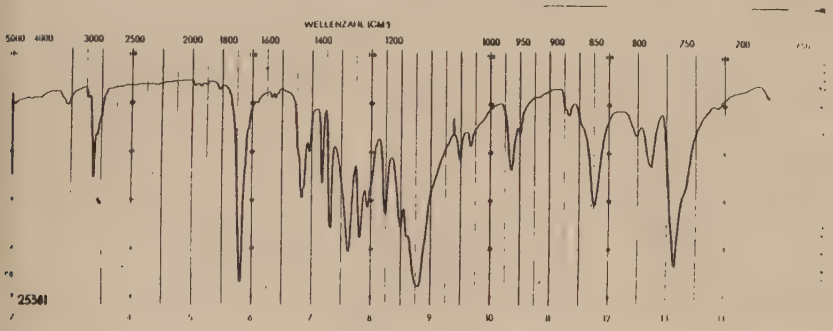
Als zweite Fraktion erhält man in 5%iger Ausbeute das 6H,12H,6,12-Dibutoxy-dibenzo (b,f)-(1,5)-dithiocin 12.
Die Verbindung ist bis 230°C stabil, dann erfolgt Zersetzung ohne Schmelzen.

Analyse % Gef. 64,30 C 6,10 H

Ber. 64,87 C 6,30 H 14,41 S 14,41 O

Für die Bestimmung von Schwefel hat die Substanz nicht ausgereicht.

IR-Spektrum von 6H,12H,6,12-Dibutoxy-dibenzo(b.f)-(5,11)-dithiocin 12.



Zu Teil III.

1. Darstellung von 5aH,10aH,15aH-Tribenzo[b.f.j][1.4.7]-trioxa[9b]-azaphenalen[5] 27.

Methode A :

100g Salicylaldehyd 9 werden mit 150g Formamid 10 versetzt und über Nacht gerührt. Der Kolbeninhalt erstarrt zu einer weißgelben Masse, die abgesaugt und mit Benzol gewaschen wird. Anschließend wird aus Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 38% d. Th. Fp. :272° C.

Methode B :

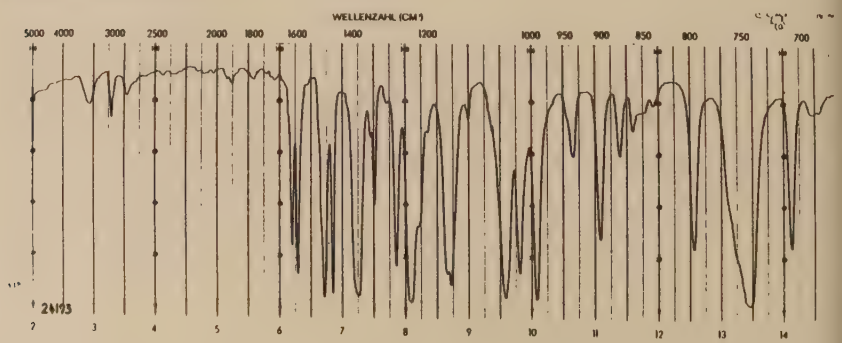
30g Salicylaldehyd 9 werden mit 10g Ammoniumacetat und 10 ml Eiessig in 300 ml Benzol gegeben und am Rückfluß mit einem Wasserabscheider drei Stunden erhitzt. Das Lösungsmittel wird bis zur Hälfte eingeengt. Nach der Abkühlung fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt , mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert wird.

Ausbeute 16 g = 59% d. Th. Fp. : 272°C Lit. 36% .

Analyse % Gef. C 76,36 H 4,51 N 4,21 O 14,92

Ber. C 76,59 H 4,56 N 4,25 O 14,59

IR-Spektrum von 27

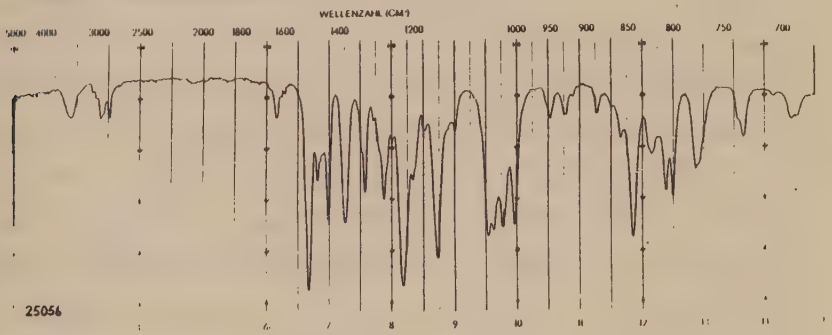


2. Darstellung von 2,7,12-Trimethoxy-5aH.10aH.15aH-tribenzo[b.f.j][1.4.7]-trioxa[9b]azaphenalen 27b

1g 2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyd 9b wird mit 1,5g Formamid versetzt und wie bei der Methode A weiterverarbeitet. Die Ausbeute beträgt 0,32g = 35% d. Th.

Analyse: Gef.: C 68,52 H 4,93 N 3,36 O 23,19 %
Ber.: C 68,73 H 5,01 N 3,34 O 22,92 %

IR-Spektrum von 27b



3. Abbaureaktionen des Tribenzoxazin-Systems 27a

a) Säureabbau

2g 27a werden mit 2ml 98%iger Trifluoressigsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Zu der erkalteten Lösung gibt man 5ml Wasser; dabei fällt ein Niederschlag aus, der nach dem Aufkochen wieder in Lösung geht. Die organische Phase wird mit Benzol/Ether 1:1 abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Analyse in %: Gef.: C 74,71 H 4,95 N 6,10 O 14,24
Ber.: C 74,67 H 4,92 N 6,22 O 14,20

In der wässrigen Lösung kann man nach dem Ansäuern mit Salzsäure Salicylaldehyd nachweisen (65%).

4. Darstellung von N(o-Hydroxybenzyl)-salicylamid 31

a) Alkalischer Abbau von 2-o-Hydroxyphenyl-4H-1,3-benzoxazin 30

1,5g (6,67 Mol) 2-o-Hydroxyphenyl-4H-1,3-benzoxazin 30 werden in 10ml abs. Ethanol gelöst. Beim Erhitzen unter Rückfluß tropft man 0,45g (6,6 mmol) Natriummethylat, gelöst in 5ml abs. Ethanol, innerhalb einer Stunde zu. Das Reaktionsgemisch wird mit 20ml Wasser versetzt, mit Benzol/Ether 1:1 die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man eine kristalline Verbindung, die aus Methanol umkristallisiert wird. Es entstehen schön ausgebildete Nadeln vom Fp. 145°C.
Die Ausbeute beträft 320mg = 20% d. Th.
Nach dem Ansäuern der wässrigen Phase mit Salzsäure erhält man Salicylaldehyd in 65%iger Ausbeute.

b) Saurer Abbau von 30

300mg 2-o-Hydroxyphenyl-4H-1,3-benzoxazin 30 werden mit 0,3ml 98%iger Trifluoressigsäure zum Sieden erhitzt; dann mit Wasser (5ml) kurz aufgekocht. Die organische Phase wird mit Benzol/Ether 1:1 abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Darin befindet sich neben Salicylaldehyd (67%) N(o-Hydroxybenzyl)-salicylsäureamid 31 (21% d. Th.).

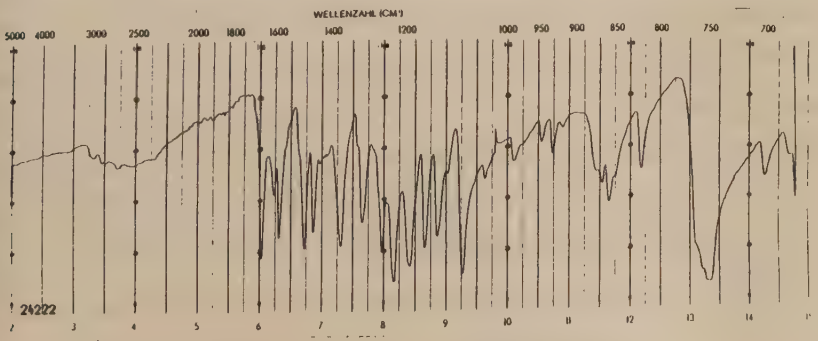
Das so erhaltene Reaktionsprodukt läßt sich IR-spektroskopisch als Salicylaldehyd 9a identifizieren. Die wässrige Phase wird stark eingeengt, und die darin enthaltenen NH_4^+-Ionen mit Natriumhydroxid als Ammoniak nachgewiesen. Die Ausbeute an Salicylaldehyd beträgt 1,78g = 93% d. Th.

b) Alkalischer Abbau.

Man suspendiert 14g Tribenzoxazin 27a in 140ml abs. Ethanol. Beim Erhitzen unter Rückfluß läßt man 2,9g Natriumethylat, gelöst in 20ml abs. Ethanol, innerhalb einer Stunde zutropfen. Das Tribenzoxazin-System geht dabei langsam in Lösung und die zuerst entstandene Gelbfärbung wird mit zunehmender Reaktionsdauer orangerot. Danach wird die Reaktionslösung mit ca. 150 ml Wasser versetzt und die organische Phase mit Benzol/Ether 1:1 abgetrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der erhaltene Niederschlag wird aus Aceton oder Alkohol umkristallisiert.

Die so entstandene Verbindung (3g = 31% d. Th., Fp. 152-153°) ist 2-o-Hydroxyphenyl-4H-1,3-benzoxazin 30.

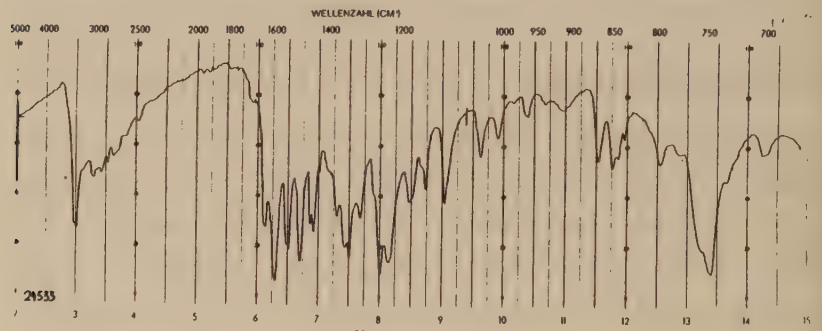
IR-Spektrum von 2-o-Hydroxyphenyl-4H-1,3-benzoxazin 30.



Analyse in % : Gef. C 69,62 H 5,30 N 5,18 O 19,90

Ber. C 69,13 H 5,35 N 5,76 O 19,75

IR-Spektrum von N-(o-Hydroxybenzyl)-salicylsäureamid 31



5. Darstellung von o-Brombenzoesäurechlorid[3] 2

20,1g (0,1Mol) o-Brombenzoesäure 1 werden mit 17,7g (o,15 Mol) Thionylchlorid versetzt und 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und das gebildete o-Brombenzoesäurechlorid 2 destilliert. Sdp./670Torr 245° C , Ausbeute : 17g = 78 % d. Th.

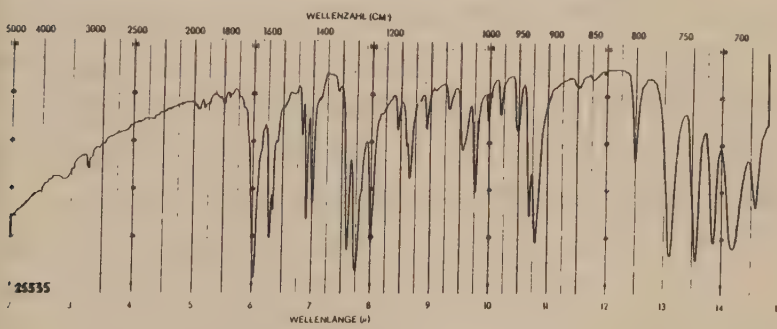
6. Darstellung von o-Brombenzophenon[3] 3

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben werden unter Feuchtigkeitsausschluß 32ml 1,2-Dichlorethan mit 12 mg $AlCl_3$ versetzt. Unter Eis/Wasserküklung werden 17g (0,08 Mol) o-Brombenzoesäurechlorid zugetropft, so daß die Temperatur bei ca. 20°C bleibt. Nun tropft man 5,8g Thiophenfreies Benzol zu und läßt es über Nacht stehen Der gebildete Al-Ketonkomplex wird vorsichtig auf ca. 40 g Eis gegossen. Eventuell ausgefallenes $AlCl_3$ wird mit konz. Salzsäur wieder in Lösung gebracht.

Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit 1,2-Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser , dann mit 2%iger NaOH und schließlich mit Wasser neutral gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird das Keton im Vakuum destilliert. Sdp. $115^{o}C/ 10^{-2}$ Torr. Es sind farblose Kristalle vom Schmelzpunkt $42^{o}C$. Die Ausbeute beträgt 13,7g = 68% d. Th.

Analyse in %	Gef.	C 60,14	H 3,21	Br 30,40	O 6,19
	Ber.	C 59,79	H 3,45	Br 30,62	O 6,14

IR-Spektrum von o-Brombenzophenon 2 (KBr)

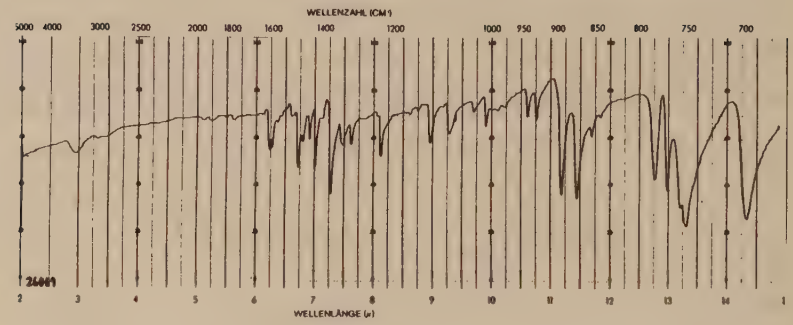


7. Darstellung von 3-Phenylbenzisoxazol [3 4]

Zu einer heißen Lösung von 5 g (0,02 Mol) o-Brombenzophenon in 25 ml Ethanol gießt man 5g Hydroxylaminhydrochlorid , gelöst in 25 ml Wasser. Zu dieser Mischung gibt man am Rückfluß eine konz. KOH Lösung (15g in 5 ml Wasser) und kocht 8 Stunden. Nach dem Erkalten fällt ein farbloser Niederschlag aus , der abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert wird.
Die Ausbeute beträgt 3,0 g = 81% d.Th. Fp. $82^{o}C$.

Analyse in % :	Gef.	C 80,14	H 4,73	N 7,18	O 7,95
	Ber.	C 80,00	H 4,61	N 7,19	O 8,20

IR-Spektrum von 3-Phenylbenzisoazol 4

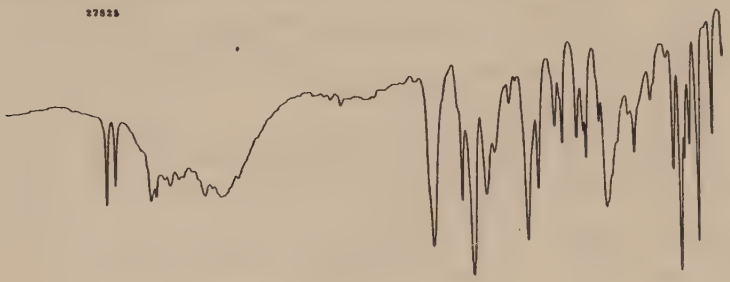


8. Darstellung von o-Hydroxyphenyl-phenylmethylamin[2] 5

1,95g (0,01 Mol) 3-Phenylbenzisoxazol 4 werden in 15 ml Ethanol gelöst und am Rückflußkühler gekocht. Dabei werden 2,2g (0,09 Mol) Natrium in kleinen Stücken zugegeben ,so daß das Ethanol heftig siedet. Wenn das ganze Natrium verbraucht ist, läßt man abkühlen; dabei erstart der Kolbeninhalt zu einer weißen Masse , die auf verdünnte Salzsäure gegossen wird . Nicht umgesetztes Ausgangsprodukt wird abfiltriert, das Filtrat mit Soda gesättigt und mit Ether extrahiert. Man wäscht mit Wasser neutral und trocknet über $CaCl_2$. Nach Entfernung des Lösungsmittels bleibt ein Öl zurück, das nicht kristallisiert. Es wird mit 5 ml Ether versetzt. Nach Zugabe von leicht siedendem Petrolether (30-50°C) erhält man die Verbindung 5 in Form eines gelben Niederschlages , der bei 102-103°C schmilzt. Die Ausbeute beträgt 1,4 g = 68% d. Th.

Analyse in % :	Gef.	C 78,57	H 6,71	N 6,92	O 7,80
	Ber.	C 78,39	H 6,53	N 7,03	O 8,04

IR-Spektrum von o-Hydroxyphenyl-phenylmethylamin 5



9. Eliminierung von Ammoniak aus o-Hydroxyphenyl-phenylmethylamin[2] 5

2g (0,01 Mol) o-Hydroxyphenyl-phenylmethylamin 5 werden in eine Schmelzampulle gebracht, mit 2ml konz. Salzsäure überschichtet und mit 6ml Wasser verdünnt. Die Ampulle wird eingeschmolzen und im Ölbad 3 Stunden bei 130°C erhitzt, dabei geht der Ampulleninhalt in ein rotes Öl über, das an der Oberfläche schwimmt. Mit Fortschreiten der Reaktionszeit sinkt das Öl ab. Danach erhöht man die Temperatur auf 160°C, bis die salzsaure Phase fast farblos wird (ca. 2 Stunden). Nach dem Abkühlen erstarrt der Ampulleninhalt zu einer schwach rosa gefärbten Masse. Sie wird mit Wasser gewaschen, fein pulverisiert und nochmals mit Wasser gewaschen. Man nimmt das Produkt in Chloroform auf und trocknet über Natriumsulfat. Die Chloroformphase wird eingeengt und mit leicht siedendem Petrolether (30-50) versetzt; dabei fällt ein gelber Niederschlag aus. Zur Reinigung wird das Produkt auf ca. 100g Kieselgel aufgetragen und mit Benzol/Ethanol chromatographiert.

Das Produkt ist ein schwach gefärbter Niederschlag der bei 170°C erweicht, der sich bei 200°C rot färbt und bei 210-215°C schwarz wird.

Ausbeute 1,5g (85% d. Th.)

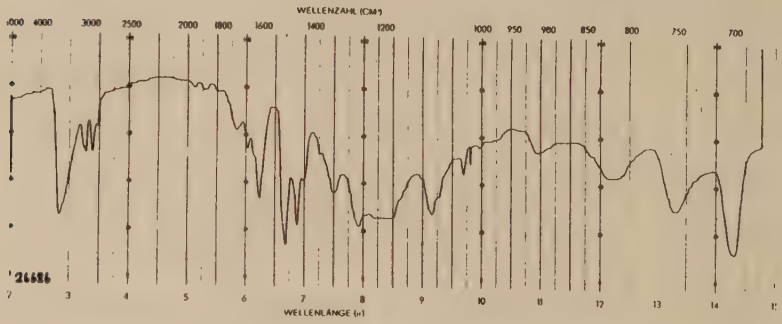
Analyse in % : Berechnete Werte für die Verbindung 6

C 85,71 H 5,49 O 8,80

Gefundene Werte für die isolierte Verbindung in% :

Analyse Nr.	% C	% H	% O
1	76,90	5,76	17,34
2	75,54	5,04	19,42
3	77,70	4,89	17,14
4	75,70	4,91	19,39
Mittelwert	76,46	5,15	18,39

IR-Spektrum der isolierten tetrameren Verbindung :



Zu Teil IV

1. Belichtung von Cyclohexen 12 und Aceton

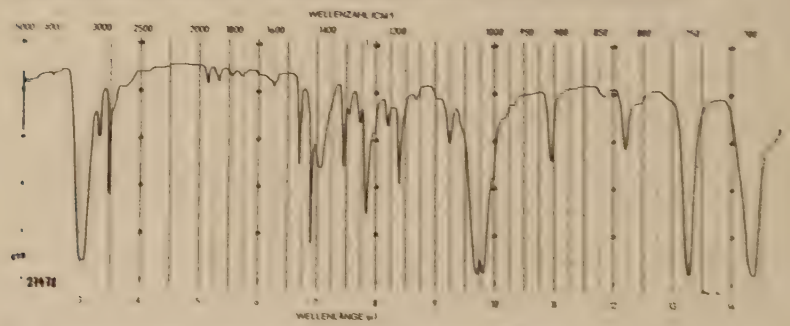
14,5g (0,25 Mol) Aceton werden mit ca. 120ml Cyclohexen, das als Lösungsmittel und gleichzeitig als Reaktionspartner dient vermischt, mit Stickstoff gesättigt und mit einem Pyrex-Filter ($\lambda \geq 280$nm) 100 Stunden belichtet. Nach Abziehen des Cyclohexens erhält man 17g einer Mischung, die durch Säulenchromatographie (2g Mischung auf 80g Kieselgel) mit Benzol als Eluierungsmittel aufgetrennt wird.
Als erste Fraktion erhält man in 10%iger Ausbeute eine Mischung aus 14 und 15.
Als zweite Fraktion erhält man das 8,8-Dimethyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octan 16 in 10%iger Ausbeute.
Die dritte Fraktion enthält ein farbloses Öl (12%), das als 7-Methyl-6-octen-1-al 17 identifiziert wurde.
Die letzte Fraktion bei dieser Photolyse enthält 45% eines Öls, das als 2-Cyclohexenyl-2-propanol 18 identifiziert wird.
Mit Hilfe der GC-MS konnten alle Produkte eindeutig identifiziert werden.

2. Belichtung von Cyclohexen 12 und Benzaldehyd 19

3,2g (0,03 Mol) Benzaldehyd werden wie bei (1) 24 Stunden belichtet. Es fällt ein Niederschlag aus, der filtriert und aus Aceton umkristallisiert wird (Fp. 135°C). Er wird als 1,2-Diphenyl-1,2-dihydroxyethan 22 identifiziert.
Die Ausbeute beträgt 1,7g = 30% d. Th.

Die Trennung der Reaktionsmischung erfolgt durch Auftragen von 2g auf 80g Kieselgel, das mit Benzol eluiert wird. Die erste Fraktion enthält 200mg = 10% eines Öls, die als dimere Cyclohexen-Derivate 14 und 15 identifiziert werden. Die zweite Fraktion enthält 360mg eines Öls, das als 7-Phenyl-6-hepten-1-al 21 identifiziert wird.
In der dritten Fraktion konnte man 850mg = 43% eines Öls isolieren, das auf Grund seiner spektroskopischen Daten als 8-Phenyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octen charakterisiert wird. Schließlich erhält man die Verbindung 1-Phenyl-1-hexylcarbinol 23 in 9%iger Ausbeute.

IR-Spektrum von 1,2-Diphenyl-1,2-dihydroxyethan 22



3. Darstellung von 1,3-Cyclohexadien[16] 28

8,2g (0,1 Mol) Cyclohexen 12 werden mit 17,8 (0,1 Mol) N-Bromsuccinimid 24 in 100ml abs. CCl_4 vermischt und 3 Stunden am Rückfluß erhitzt, von Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das gebildete 3-Bromcyclohexen 25 wird im Vakuum destilliert.
Ausbeute 7,60g (47% d. Th.)

25 wird mit 15g frisch destilliertem Chinolin vermischt und langsam überdestilliert. Das entstandene 1,3-Cyclohexadien 28 wird mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und erneut destilliert.

Ausbeute: 2,6g (73% d. Th.) Sdp. 81°C

4. Photolyse von 1,3-Cyclohexadien 28 mit Propionaldehyd 31

1,64g = 0,02 Mol 1,3-Cyclohexadien werden mit 1,16g = 0,02 Mol Propionaldehyd vermischt, mit ca. 115ml Acetonitril, das als Lösungsmittel dient, in einem Stickstoffstrom mit Corex-Filter 6 Stunden belichtet.

Beim Destillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer werden die gebildeten Photolyseprodukte zum größten Teil mitdestilliert. Dies erklärt die relativ niedrige Ausbeute. In der Literatur ist die Ausbeute des bicyclischen Systems 30 mit 78% angegeben, da dort der Nachweis durch GLC vorgenommen wurde. Ich erhielt nur 5% 8-Ethyl-7-oxabicyclo[4.2.0]-2-octen 30, 18% Cyclohexadien-Dimere, 10% offenes Isomer 31 und 15% Polymere.

5. Belichtung von 1,3-Cyclohexadien mit Benzaldehyd

Hier wurde der Versuch mit 1:1, 2:1, 1:2, 3:1 Molverhältnissen sowie verschiedenen Filtern (Pyrex, Corex, Vycor-Filter) ausprobiert. Es ließen sich nur verschiedene Hexadien-Dimere und eine Verbindung, die bei 77°C schmilzt, isolieren. Sie erwies sich als Polymeres. Das Massenspektrum zeigt mehrere Peaks über m/e = 800. Auch das Protonenspektrum zeigt einige Banden, die nicht aufgelöst sind.

6. Belichtung von 1,4-Cyclohexadien 32 und Benzaldehyd 19

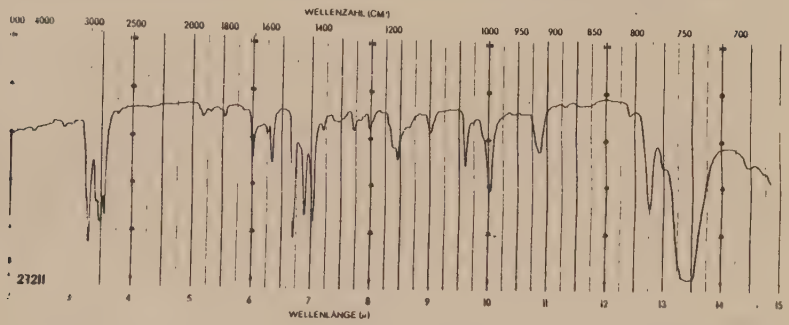
1,64g = 0,02 Mol 32 werden mit 2,1g = 0,02 Mol 19 vermischt und mit ca. 120ml Acetonitril, in einem Stickstoffstrom zwei Stunden belichtet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und die Produkte an einer Kieselgelsäule mit Benzol chromatographiert. Das bicyclische System 8-Phenyl-7-oxabicyclo-[4.2.0]-2-octen 33 (5%) befindet sich in der zweiten Fraktion.

7. Darstellung von 1,4-Dihydronaphthalin[19] 37

In 75ml abs. Ether werden 13g (0,1 Mol) über Natrium destilliertes Naphthalin gelöst und mit 4,8g (0,2 Mol) fein geschnittenem Natrium unter Feuchtigkeitsausschluß versetzt. Es wird mit flüssiger Luft gekühlt und darauf ca. 150ml Ammoniak kondensiert. Nun läßt man die Temperatur auf -75°C steigen und rührt stark. Es tritt zuerst eine grüne Färbung auf, die bald in rot übergeht. Nach zwei Stunden gibt man vorsichtig, ohne die Kühlung zu unterbrechen 6,5g (0,2 Mol) Methanol hinzu, dabei wird die Lösung farblos. Anschließend läßt man den Ammoniak verdunsten. Der verbleibende Rückstand wird mit Wasser versetzt und die organische Phase mit Ether extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleibt ein farbloser Niederschlag, der aus Methanol umkristallisiert wird, zurück.

Ausbeute: 11,1g (84% d. Th.), Fp.: 21 - 23°C

IR-Spektrum von 1,4-Dihydronaphthalin 37 (KBr).



8. Belichtung von 1,4-Dihydronaphthalin 37 und Benzaldehyd.

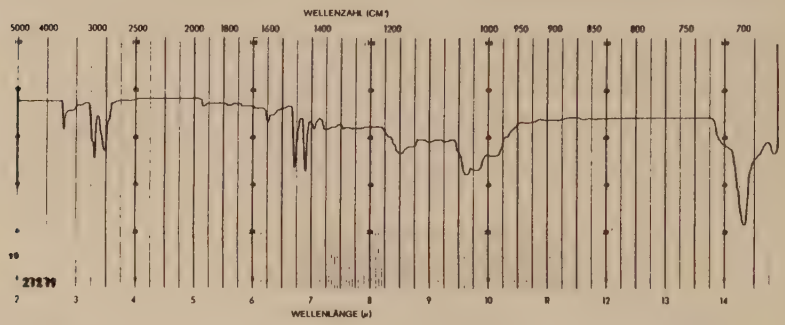
In 120 ml Acetonitril werden 4g (0,03 Mol) 37 mit 1,6 g = 0.015 Mol) Benzaldehyd vermischt, mit Stickstoff gesättigt und mit einem Pyrex-Filter 8 Stunden belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleiben 5,63g zurück. 2 g dieser Mischung werden auf einer gekühlten Kieselgelsäule (150g) aufgetragen und mit Benzol eluiert.

Die ersten Fraktionen enthalten neben unverändertem 1,4-Dihydronaphthalin Spuren von Naphthalin. In den Fraktionen 12-16 (Fraktionen zu jeweils 40 ml), befindet sich 0,3 g Benzaldehyd. Die Fraktionen 19-26 enthalten ein farbloses Öl in 30%iger Ausbeute, das als 8-Phenyl-7-oxabenzo[c]bicyclo-[4.2.0]-3-octen 38 identifiziert wird.

Die darauf folgenden Fraktionen enthalten polymere Produkte.

Ausbeute von 38 : 600 mg = 30 % (Bezogen auf 2g)

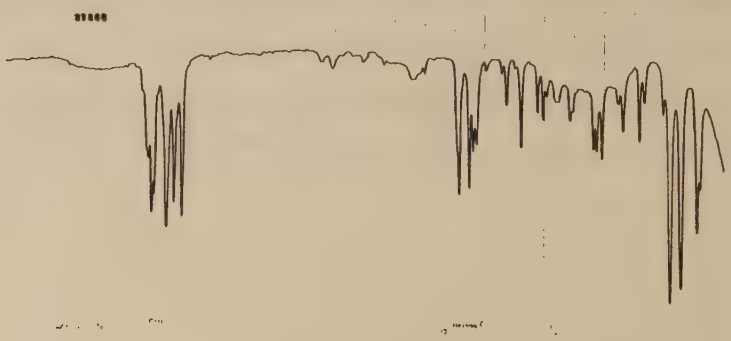
IR-Spektrum von 8-Phenyl-7-oxabenzo[c]bicyclo[4.2.0]-3-octen 38 (CCl_4).



9. Darstellung von 1,2-Dihydronaphthalin[19] 39.

0,15g Natrium werden in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak gelöst und so lange stehen gelassen, bis die blaue Farbe der Lösung verschwunden ist, die Lösung also nur noch Natriumamid enthält. Nun wird der verdunstete Ammoniak durch neu kondensierten ersetzt. Man gibt 5g(0,04 Mol) 1,4-Dihydronaphthalin 37, gelöst in 5 ml abs. Ether hinzu und rührt zwei Stunden bei -70°C. Nach Verdunsten des Lösungsmittels ergibt die Aufarbeitung 4,5g = 90% d. Th. 1,2-Dihydronaphthalin.

IR-Spektrum von 1,2-Dihydronaphthalin 39 (reine Phase).



10. Belichtung von 1,2-Dihydronaphthalin 39 mit Benzaldehyd

Die Photolyse ergab nur Polymere.

11. Darstellung von 1-Brom-1,2-dihydronaphthalin[20] 43

4g(0,03 Mol) 1,2-Dihydronaphthalin werden in 12 ml CCl_4 gelöst und bei 0°C gibt man 4,92g(0,03 Mol) Brom, gelöst in 10 ml CCl_4, tropfenweise hinzu, so daß die Temperatur zwischen 0° und 5° bleibt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Die Ausbeute beträgt: 6,8g = 76% d.Th., Fp. 70°C

Analyse in % :	Gef.	C 41,61	H 3,45	Br 55,10
	Ber.	C 41.40	H 3,61	Br 54,87

Das so gewonnene trans-1,2-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin 41 wird in 10 ml abs. Benzol gelöst und unter Eiskühlung zu 8 ml Piperidin zugetropft. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht stehen, dann wird 3 Stunden im Wasserbad bei 70°C gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung zu 20 ml verd. HCl gegeben und die organische Phase 2x mit 30ml Ether extrahiert. Man wäscht mit Wasser und trocknet über $CaCl_2$. Das Lösungsmittel wird abdsetilliert und das Rohprodukt chromatographiert (50g Kieselgel/Benzol). Es ist ein farbloses Öl, das sehr schnell in rot übergeht (HBr-Eliminierung)

Die Ausbeute beträgt 2,65g = 55% d. Th.

12. Photolyse von 1-Brom-1,2-dihydronaphthalin 43 und Benzaldehyd 19

0,5g (2,4 mmol) 43 werden mit 0,25 (2,4mmol) Benzaldehyd in Acetonitril 7 Stunden belichtet. Die Trennung der Reaktionsprodukte auf 60g Kieselgelsäule ergab 27% Naphthalin, ein oxidiertes Ausgangsprodukt (m/e = 224/226) in 6%iger Ausbeute und Polymere.

13. Oxidation von 8-Phenyl-7-oxabenzo[c]bicyclo[4.2.0]-3-octen 38 mit Chloranil[24] 46

100mg (4mmol) 38 werden in abs. Benzol gelöst und mit einer gesättigten benzolischen Lösung von Chloranil 46 eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird abdestilliert und die Produkte auf einer Kieselgelsäule (90g) mit Benzol eluiert. Dabei werden folgende Verbindungen isoliert:

1. 17mg (31%) Naphthalin
2. 6mg (13%) Benzaldehyd
3. 35mg (35%) Benzoesäure
4. 35mg Polymere

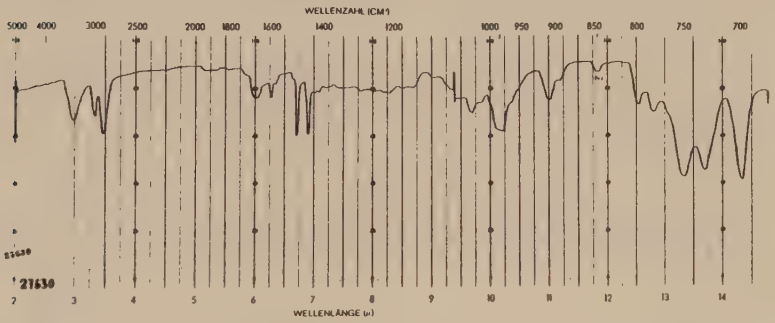
14. Oxidation von 38 mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon[25] 48

200mg (8mmol) 38 werden in 2ml abs. Benzol gelöst, zu einer gesättigten Lösung von 48 gegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildeten Produkte werden auf 100g Kieselgel aufgetragen und mit Benzol eluiert. Es werden Fraktionen zu jeweils 30ml gesammelt. Aus den Fraktionen 2-5

erhält man 27% einer Mischung aus Naphthalin und Dihydronaphthalin. In den Fraktionen 11-16 befindet sich eine Verbindung (5%), deren Molmasse m/e = 256 ist. Auf Charakterisierung wurde verzichtet.

Als Hauptprodukt erhält man aus den Fraktionen 19-18 90mg (45%) 50 als gelbes Öl mit der Molmasse 234.

IR-Spektrum von 50 (rein)



7. Literaturverzeichnis

Zu Teil I

1) M.P. Cava u. A.A. Deana, J. Chem. Soc. 81, 4266 (1959)

2) W. Baker, J.F.W. McOmie u. R. Preston, J.Chem.Soc. 2971 (1961)

3) F.R. Jensen u. W.E. Colemann, J.Am.Chem.Soc. 83, 614 (1961)

4) W. Baker, J.F.W. McOmie u. R. Preston, Chem. u. Ind. 1305(1960)

5) B.M. Burgess u. L. McCullagh, J.Am.Chem.Soc. 88, 1580 (1966)

6) B.M. Adger, M. Keatin, C.W.Rees u. R.C. Storr, J.Chem.Soc., Chem. Commun. 19 (1973)

7) C.W. Rees, R.C. Storr u. P.J. Whittle, J.Chem.Soc., Chem. Commun. 411 (1976)

8) L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 325, 129 (1902)

9) E. Voigt u. H. Meier, Angew. Chem. 88, 94 (1976)

10) W.M.J. van Tilborg u. R. Plomp, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 130 (1977)

11) H. Meier u. H. Kolshorn, Z. Naturforsch. 32a, 780 (1977)

12) P. Cohn, Monatshefte 15, 645 (1894)
P. Cohn, Monatshefte 16, 267 (1895)

13) P. Mastagli, M. Metayer u. G. de Bivre-Gallin, Bull. Soc. Chem. France 15, 622 (1948)

Zu Teil II

1) E. Voigt u. H. Meier, Angew. Chem. 88, 94 (1976)

2) Analog : A.M. Hutchison u. S. Smiles, J.Chem.Soc. 10, 570 (1912)

3) Analog : A. Bezdrika u. P. Friedländer, Chem. Ber. 41 227 (1908)

4) W. Ried u. R. Dietrich, Chem. Ber. 94, 378 (1961)

Zu Teil III

1) P. Cohn, Monatshefte 15, 645 (1894)

2) P. Cohn, Monatshefte 16, 267 (1895)

3) W. R. Cathcart u. V. Meyer, Berliner Ber. 25, 1498 (1892)

4) M. Bergmann u. E.v. Lippmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 425, 135 (1927)

5) P. Mastagli, M. Metayer u. G. de Bievre-Gallin, Bull. Soc. Chim. France 15, 662 (1948)

6) E. Müller, R. Mayer, B. Narr, A. Rieker u. K. Scheffler, Justus Liebigs Ann. Chem. 645, 25 (1961)

7) J. Baltes u. F. Volbert, Fette, Seifen, Anstrichm. 57, 660 (1955)

8) K. Kanakaranajan, V.T. Ramakrishanan u. P. Schanmugam, Synthesis 1975, 501

9) E. Müller, H. Kaufmann u. A. Rieker, Justus Liebigs Ann. Chem. 671, 61 (1964)

10) P. Claus, P. Schilling, J.S. Gratzl u. K. Kratzl, Monatshefte 103, 1178 (1972)

11) E.C. Horswill u. K.U. Ingold, Can. J. Chem. 44, 269 (1965)

12) F.R. Hewgoll u. B.R. Kennedy, J. Chem. Soc. C. 1966, 362

13) F.R. Hewgoll u. D.G. Hewitt, J. Chem. Soc. C. 1967, 726

14) F.R. Hewgoll u. D.F. Bowmann, J. Chem. Soc. C. 1968, 524

15) F.R. Hewgoll u. D.F. Bowmann, J. Chem. Soc. C. 1971, 1777

16) V.V. Karpov u. M.L. Khidekel, Zh. Org. Khim. 4, 861 (1968)

17) H.D. Becker, J. Org. Chem. 34, 1198 (1969)

18) H.D. Becker u. K. Gustafson, Tetrahedron Lett. 1976, 1705

19) H.D. Becker u. K. Gustafson, Tetrahedron Lett. 1976, 4833

20) H.D. Becker u. K. Gustafson, J. Org. Chem. 42, 2966 (1977)

21) Cf.L.E. Friedrich u. G.B. Schuster, J. Am. Chem. Soc., 91, 7240 (1969)

22) H. Kaufmann, Diplomarbeit, Universität Tübingen (1963)

23) H. Kolshorn u. H. Meier, Z. Naturforsch. 32a, 780 (1976)

24) E. Voigt u. H. Meier, Angew. Chem. 88, 94 (1976)

25) J.M. van Tilborg u. R. Plomp, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 30 (1977)

26) B.M. Burgess u. L. McCullagh, J. Am. Chem. Soc. 88, 1580(1966)

27) H. Meier, H.-P. Schneider, A. Rieker u. P.B. Hitchcock, Angew. Chem. 90, 128 (1978)

ZU Teil IV

1) H. Rippe u. O. Klemm, Helv. Chim. Acta. 21, 1538 (1938)

2) H.B. Henbest u. B.B. Milward, J. Chem. Soc. 3575 (1960)

3) Ö. Kovaćs, Z. Tuba, I. Weisz u. G. Schneider, Chem. and Ind. 1222 (1965)

4) V.J. Traynelis u. J.G. Dadura, J. Org. Chem. 26, 1813 (1961)

5) S. Searles Jr. u. H.E. Mortensen, J. Org. Chem. 27, 1979(1962)

6) W.C. Still, Tetrahedron Lett. 2115 (1976)

7) Y.M. Portnyagin u. N.E. Pak, Zh. Org. Khim. 7, 1629 (1971)

8) Y.M. Portnyagin u. O.N. Chernysh, Th. Org. Khim. 10, 2117 (1974)

9) O. Balsamo et. al., Gazz. Chim. Ital. 108, 11 (1978)

10) E. Paterno, G. Chieffi, Gazz. Chim. Ital. 39, 341 (1909)

11) G. Büchi, C.G. Inman u. E.S. Lipinsky, J. Am. Chem. Soc. 76, 4327 (1954)

12) N.J. Turro u. P.A. Wriede, J. Am. Chem. Soc. 90, 6823 (1968) 92, 320 (1970)

13) N.J. Turro et. al., J. Am. Chem. Soc. 89, 3950 (1967) N.J. Turro u. P.A. Wriede, J. Org. Chem. 34, 3562 (1969)

J.J. Beerbaum u. M. van Witten, J. Org. Chem. 30 1231 (1965)

J.A. Barltrop u. H.A. Carless, Tetrahedron Lett. 3901 (1968)

14) K. Kurabayashi u. T. Mukai, Chem. Commun. 1016 (1972)

15) J.S. Bradshaw, J. Org. Chem. 31, 237 (1966)

16) T. Blomquist u. J. Kwiatek, J. Am. Chem. Soc. 73, 2099 (1951)

17) T. Kubota et.al., Chem. Commun. 1462 (1969)

18) G. Jones II, A. Martin u. M.A. Carmody, Chem. Commun. 206 (1975)

19) W. Hückel u. H. Bretschneider, Justus Liebigs Ann. Chem. 540, 147 (1939)

20) Organikum 245 (1968) 8. Auflage

21) A.G.M. Willemes, U.K. Pandit u. H.O. Huisman, Rec. Trav. Chim. 84, 389 (1965)

22) F. Straus u. A. Rohrbach, Chem. Ber. 54, 40 (1921)

23) H.A. Weidlich, Chem. Ber. 71, 1201 (1938)

24) Analog: J.M. Matheson, O.C. Musgrav u. C.J. Webster, Chem. Commun. 278 (1965)

25) Analog: H.O. House, R.W. Magin u. H.W. Thompson, J. Org. Chem. 28, 2403 (1963)

26) K.-S. Ong u. R.l. Whistler, J. Org. Chem. 37, 572 (1972)
K. Matsura, Y. Araki u. Y. Ishido, Bl. Chem. Soc. Japan, 45, 3496 (1972)

27) M. Tada, T. Kokubo u. T. Sato, Bl. Chem. Soc. Japan, 43, 2162 (1970)

28) G.E. Gream, M. Mular u. J.C. Paice, Tetrahedron Lett. 3479 (1970)

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, H. Bredereck, W. Braun, W. Bues, G. Häfelinger, M. Hanack, V. Hoffmann, S. Kemmler-Sack, W. Kiedaisch, G. Kortüm, H. Krüger, E. Lindner, I.P. Lorenz, H. Mauser, H. Meier, E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Opitz, G. Pausewang, W. Rüdorff, H. Rau, W. Rundel, W. Schweizer, F.F. Seelig, J. Strähle, E. Stumpp, H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil, K.-P. Zeller.

Lebenslauf

Am 17. November 1939 wurde ich als Sohn des Juweliers Embaby Ali Issa und dessen Ehefrau Badia M. Ibrahim in Suez/Ägypten geboren. Dort besuchte ich von Oktober 1946 bis Juli 1949 die Grundschule, anschließend bis Juni 1952 die Mittelschule. Im Oktober 1952 trat ich in die Suez Secondary School (Gymnasium) ein und bestand dort 1958 die Reifeprüfung. Im Wintersemester 1959 wurde ich als Gasthörer in Tübingen zugelassen. Im Wintersemester 1960 wurde ich als ordentlicher Studierender immatrikuliert. Ab Wintersemester 1962 bekam ich einen Laborplatz. In Folge des Nahostkrieges (1967) verzögerte sich mein Studium mehrmals, da ich keine finanzielle Unterstützung von zuhause mehr bekommen konnte. Meinen Lebensunterhalt habe ich in dieser Zeit durch verschiedene Arbeitstätigkeiten verdient, wodurch mein Studium für längere Zeit unterbrochen war. Im Sommersemester 1970 wechselte ich an die Universität Stuttgart über, kehrte jedoch nach einem Semester wieder nach Tübingen zurück. Im Dezember 1974 gewährte mir das Akademische Auslandsamt eine Beihilfe, so daß ich die erforderlichen Studiennachweise erbringen konnte. Im April 1976 meldete ich mich zur Diplom-Prüfung an, konnte jedoch wegen Erkrankung die letzte Prüfung erst im Februar 1977 ablegen. Ab März 1977 fertigte ich unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. H. Meier am Organisch-chemischen Institut der Universität Tübingen meine Diplomarbeit an. Seit August 1978 befasste ich mich mit der vorliegenden Dissertation.

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
Forststraße 58, 7000 Stuttgart 1
Telefon (0711) 61 06 41